

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

Кафедра фізики та астрономії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «бакалавр»

«Вплив халкогенідної обробки на спектри фотоструму

***p-n* переходів на основі GaAs»**

“Influence of chalcogenide passivation on the photocurrent spectra of GaAs p-n junction”

Виконав: здобувач денної форми навчання

Спеціальності 104-Фізика та астрономія

Освітня програма Фізика та астрономія

Аджалілов Мурат Курсаїтович

Керівник доц. Маслєєва Н.В. _____

(підпис)

Рецензент к.ф.-м.н. Горбачов В.Е.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

Фізики та астрономії

№ ___ від ____ . ____ . 20 ___ р.

Завідувач кафедри

Володимир ГОЦУЛЬСЬКИЙ _____
(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № _____
протокол № ___ від ____ . ____ . 20 ___ р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою/шкалою ECTS/ бали)

Голова ЕК

Юрій ВАКСМАН _____
(підпис)

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. ВПЛИВ ХАЛЬКОГЕНІДНОЇ ОБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ	4
1.1. Структура поверхні арсеніду галію	4
1.2. Модифікація атомної та електронної структури поверхні <i>GaAs</i> при халькогенідній обробці	7
1.3. Застосування халькогенідної пасивації у напівпровідниковій технології	11
1.3.1 Вплив халькогенідної пасивації на характеристики біполярних транзисторів	11
1.3.2 Вплив халькогенідної пасивації на характеристики бар'єрів МДН- структур та Шоттки	12
1.3.3 Вплив халькогенідної пасивації на характеристики напівпровідникових <i>p-n</i> структур	13
1.3.4 Вплив халькогенідної пасивації на характеристики напівпровідникових лазерів	13
1.4. Фотоелектричні властивості напівпровідників групи <i>A^{III}B^V</i>	14
2. ВПЛИВ ХАЛЬКОГЕНІДНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ НА СПЕКТРИ ФОТОСТРУМУ <i>p-n</i> ПЕРЕХОДІВ НА ОСНОВІ <i>GaAs</i>	19
2.1. Структура досліджених діодів на основі <i>GaAs</i> та методика проведення сульфідної обробки поверхні	19
2.2. Методика вимірювання спектрів фотоструму діодів на основі арсеніду галію	21
2.3. Вплив сульфідної обробки на спектри фотоструму <i>p-n</i> переходів на основі арсеніду галію	Ошибка! Закладка не определена.
ВИСНОВКИ	28
ЛІТЕРАТУРА	29

ВСТУП

Зменшення розмірів сучасних напівпровідникових пристроїв збільшує вплив поверхневих явищ на їхні характеристики. Через це виникає необхідність покращення стану поверхні, яке відбувається при усуненні дефектів та оксидів з поверхні та її захисту від впливу зовнішніх чинників.

Сульфідна обробка поверхні є одним з методів, який дозволяє в одному технологічному циклі виконати як хімічну, так і електронну пасивацію поверхні. Незважаючи на велику кількість наукових досліджень, немає систематичних досліджень, які були б присвячені порівнянням впливів короткотривалої і довготривалої обробки на зміну характеристик напівпровідникових приладів одного виду.

Мета даної роботи — дослідити механізми впливу короткотривалої сульфідної обробки поверхні на спектри фотоструму $p-n$ переходів на основі $GaAs$.

Для досягнення поставленої мети було проаналізовано наявні експериментальні і теоретичні роботи по впливу халькогенідної пасивації на властивості поверхні арсеніду галію, складу утворюваного сульфідного шару, можливості покращення характеристик різних напівпровідникових приладів на основі $GaAs$. Проведено сульфідну обробку поверхні $p-n$ переходів на основі $GaAs$ 30% водним розчином Na_2S тривалістю 20 с та досліджено спектри фотоструму до та після обробки.

Показано, що короткотривала сульфідна обробка призводить до збільшення фоточутливості $p-n$ переходів на основі $GaAs$ в інфрачервоній області спектру, яка пов'язана із арсенідом галію. В ультрафіолетовій області спектру нових максимумів виявлено не було, що свідчить про утворення лише моноатомного шару сульфідних сполук при сульфідній обробці тривалістю 20 с.

1. ВПЛИВ ХАЛЬКОГЕНІДНОЇ ОБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ

1.1. Структура поверхні арсеніду галію

Електронні властивості поверхні здебільшого визначаються природою атомів та їх взаємним розташуванням саме на поверхні [1]. Для більшості практичних розрахунків та міркувань, лише на ідеальних поверхнях *GaAs* стани в забороненій зоні відсутні; такі поверхні можна отримати лише в дуже специфічних умовах, наприклад при розділенні кристала в умовах високого вакууму. Навіть на поверхнях *GaAs*, що були отримані в результаті молекулярно-пучкової епітаксії, за якої є можливість мінімізувати небажані домішки у кристалі, спостерігається висока щільність поверхневих станів у забороненій зоні. А це, в свою чергу, призводить до невідновлюваних поверхневих рекомбінацій. Окислення поверхні, адсорбція, механічно внесені зміни у атомарний склад поверхні, - реконструкція поверхні загалом, включає взаємодію електронних оболонок та перебудову хімічних зв'язків, що також призводить до зміни щільності поверхневих станів і, відповідно, до подальшої модифікації електронної структури поверхні. На рис.1 наведено схематичне зображення поверхні *GaAs(100)*, яка покрита шаром природного оксиду (а), а також спектри, які були отримані авторами роботи [2], за допомогою рентгенівської фотоелектроспектрографії (РФЕС). Значення довжини (λ) вільного пробігу фотоелектронів у *GaAs* вказано без непружного розсіяння для різних енергій збуджуючого синхротронного випромінювання. Основні рівні *As 3d* (b) і *Ga 3d* (c) цієї поверхні були виміряні за допомогою різних енергій збудження природного оксиду поверхні *GaAs(100)*. Для аналізу складу шару природного оксиду спектри отримані за допомогою РФЕС можна

розкласти на складові за допомогою функцій Войхта, що уявляють із себе згортки функцій Гаусса і Лоренца. Як видно на графіку, є п'ять подвійних компонент з енергією спін-орбітального розщеплення 0.7 еВ та відношенням інтенсивностей піків 1.56, на які можна розкласти спектри подвійного основного рівня $As\ 3d$, віднявши від них фоновий сигнал. Окрім об'ємної (внутрішньої) компоненти з енергією зв'язку ~ 41.4 еВ, що обумовлена фотовипромінюванням за участі зв'язків арсеніду галію у ґратці об'ємного кристалу $GaAs$, можна виділити чотири компоненти, зсунуті в бік більших енергій зв'язку від основної відповідно на 0.55–0.75, 2.6–2.8, 3.1–3.2 і 3.6 еВ (рис. 2, б). Як елементарний миш'як (As^0) можна ідентифікувати компоненту з хімічним зсувом 0.55–0.75 еВ [3], для (As^0) формування зазвичай пов'язують з хімічною нестабільністю оксидів миш'яка на межі з $GaAs$ [3].

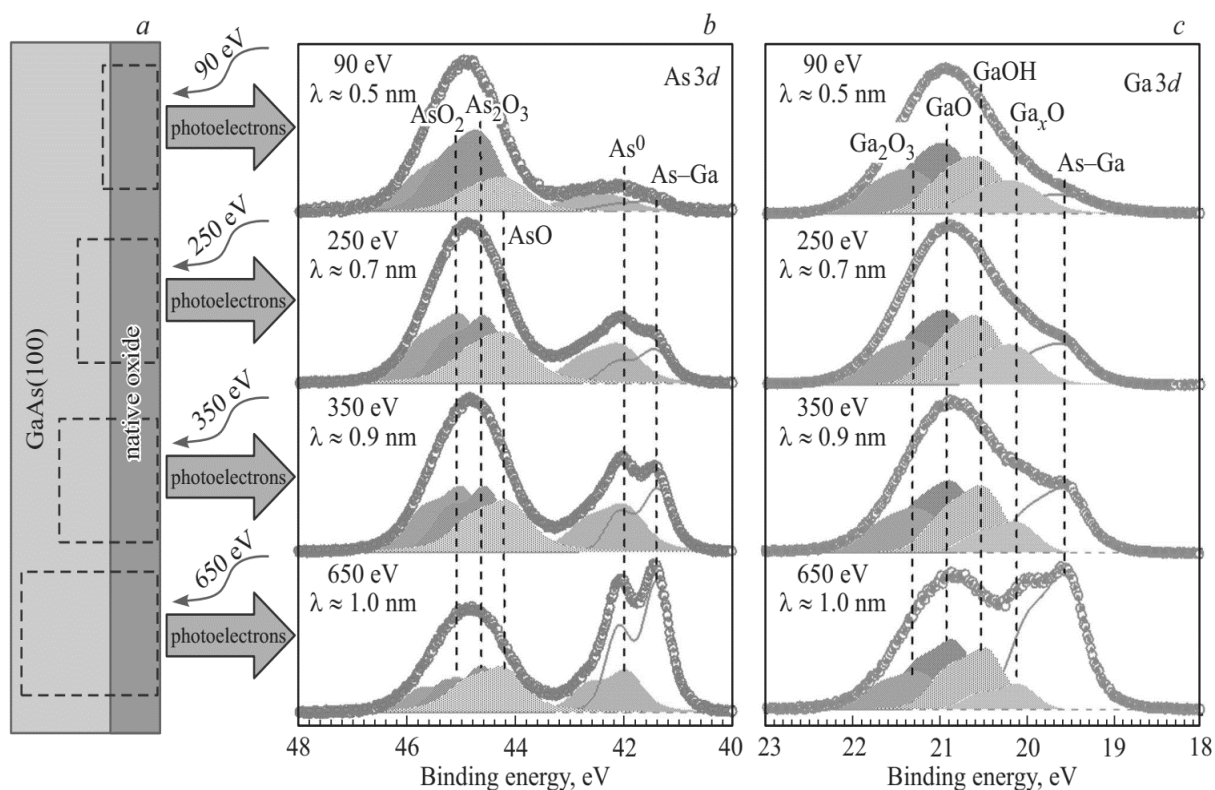


Рис. 1. Спектри РФЕС арсеніду галію отримані авторами [2]

Для компоненти, що характеризується зсувом від об'ємної частини арсеніду галію на 3.1–3.2 еВ, має місце відповідність до тривалентних оксидів As^{3+} , наштаут As_2O_3 ; для компоненти, що характеризується хімічним зсувом в межах 2.6–2.8 еВ – має місце відповідність з оксидами миш'яка меншої валентності As^{2+} , таких як AsO ; а для компоненти, що зсунута від об'ємної $GaAs$ на 3.6 еВ, має місце відповідність до станів миш'яка з вищим ступенем окислення As^{4+} , таких як AsO_2 [3]. Режиму окислення впливає на склад шару окису на поверхні $GaAs(100)$, не є виключенням і наявність компонентів з достатньо великим хімічним зсувом (4.5–5.0 еВ) у деяких випадках, вони зумовлені оксидом миш'яка зі ступенем окислення As^{5+} (As_2O_5) або потрійним оксидом $GaAsO_4$.

Після віднімання фонового сигналу для спектрів подвійного основного рівня $Ga\ 3d$ також має сенс розкладання на п'ять подвійних компонент з енергією спін-орбітального розщеплення 0.45 еВ та співвідношенням інтенсивності піків 1.56. Основна компонента енергії зв'язку складає ~19.5 еВ, крім неї віділяють ще чотири у бік збільшення енергій зв'язку на 0.55, 0.9-1.0, 1.3 та 1.7 еВ (рис. 2, с), основна компонента як і у випадку для $As\ 3d$ зумовлена фотовипромінюванням за участі зв'язків $GaAs$ в об'ємній ґратці. Для компоненти, що характеризується хімічним зсувом у 0.9-1.0 еВ має сенс відповідність моновалентного субоксиду галію Ga_2O [3] або гідроксиду галію $GaOH$ [3]. Для компоненти із зсувом відносно об'ємної частини ґратки на 1.7 еВ, має сенс відповідність до тривалентного оксиду галію Ga_2O_3 [3]. Для компоненти, що характеризується хімічним зсувом у 1.3 еВ також має сенс відповідність, яка може бути інтерпретована як тривалентний оксид галію Ga^{3+} [3] або як двовалентний оксид GaO [3], тоді як компонента з хімічним зсувом 0.55 еВ обумовлена нижчими субоксидами Ga_xO з стахостичним коефіцієнтом $x \geq 2$.

Зокрема, автори [2] підкреслюють той факт, що, з одного боку, атоми As можуть потрапляти у вакансії Ga, що призводить до формування дворівневих донорів з енергіями рівнів вищими від валентної зони на 0,5 і 0,75 eV. А з іншого – атоми Ga, що потрапили у вакансії As, а також поодинокі поверхневі атоми As є акцепторними станами, здатними захоплювати і утримувати електрони на поверхні напівпровідника [4]. Відповідно, навіть при адсорбції 0.02-0.03 моношару кисню на упорядкованій поверхні GaAs(100)-с(2×8)/(2×4) відбувається закріплення рівня Фермі в середині забороненої зони напівпровідника. Причиною високої швидкості поверхневої безвипромінювальної рекомбінації є висока густина поверхневих станів у забороненій зоні, а за рахунок високої швидкості поверхневої безвипромінювальної рекомбінації має місце суттєвий спад характеристик напівпровідникових пристроїв. Наявність шару природного окису призводить до появи додаткових поверхневих дефектів. Отже, для того, щоб модифікувати електронні властивості поверхні напівпровідників GaAs те, що треба зробити – знизити густину поверхневих станів у забороненій зоні. Щоб це зробити необхідно видалити шар природного окису з поверхні та нейтралізувати стани, спричинені точковими дефектами поверхні.

1.2. Модифікація атомної та електронної структури поверхні GaAs при халькогенідній обробці

Для здійснення хімічної модифікації електронних властивостей поверхні напівпровідника необхідно підібрати розчин електроліту таким чином, щоб він, з одного боку, був здатний видалити оксидний шар з поверхні напівпровідника, а з іншого боку, містив іони, адсорбція яких на чистій поверхні напівпровідника призводила б до насичення розірваних зв'язків та формування нерозчинних (і нелетких) сполук, які залишалися

на поверхні після видалення розчину. Найактивнішим підходом до модифікації поверхні напівпровідників *GaAs* є обробка поверхні сульфідними або селеноїдними розчинами, яку називають халькогенідною пасивацією. На рис. 2 схематично зображено фізико-хімічні процеси, які відбуваються на поверхні арсеніду галію при халькогенідній пасивації у сульфідному розчині.

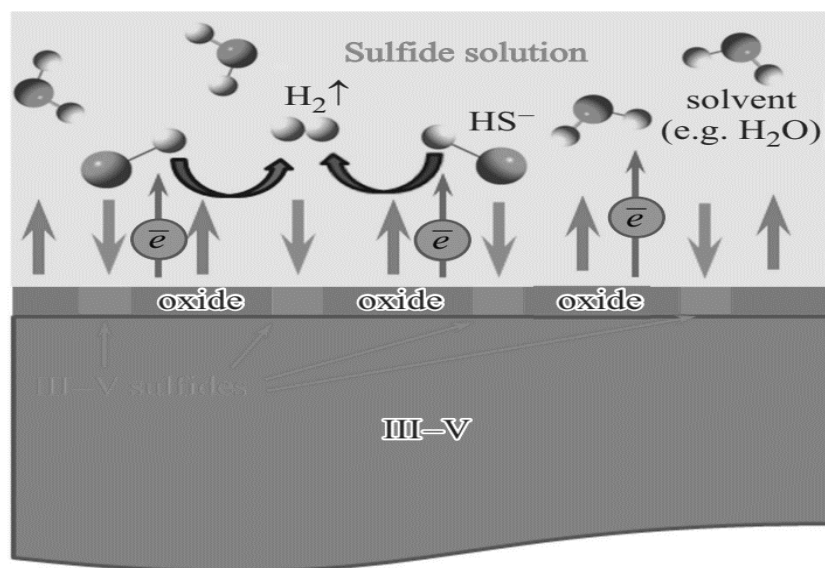
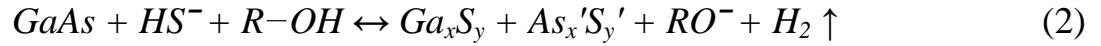


Рис. 2. Схематичне зображення процесів, які відбуваються на поверхні арсеніду галію при сульфідній пасивації з водного

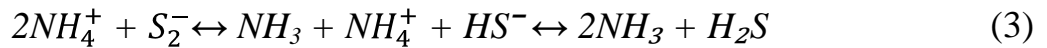
Сульфід натрію є сіллю, яка утворюється при реакції сильної лужної речовини (*NaOH*) із слабкою кислотою (*H₂S*). При розчиненні сульфиду натрію у розчиннику, який має амфіпротонну природу, таку як *R-OH* (де *R* може бути протоном у воді або алкільною групою у випадку одноосновних спиртів), відбувається наступна дисоціаційна реакція:



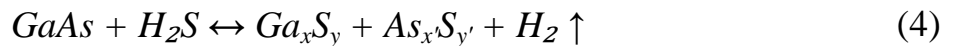
Утворення сульфідного покриття на поверхні напівпровідника *GaAs*, взагалі, може відбуватися шляхом окисно-відновної реакції [3].



З іншого боку, сульфід амонію $(NH_4)_2S$ є сіллю, яка утворюється при реакції слабкої лужної речовини та слабкої кислоти. У розчині сульфїду амонію протікає протолітична реакція:



У випадку розчинів сульфїду амонію формування сульфїдного покриття на поверхні напівпровідника може відбуватися або за реакцією (2), або за реакцією



Із збільшенням оберненої діелектричної проникності розчинника, швидкість утворення сульфїдного покриття зростає експоненційно під час сульфїдування як у розчинах Na_2S , так і в розчинах $(NH_4)_2S$. На рис. 3 показані відносні залежності порядків фотовипромінювальної інтенсивності та швидкості формування сульфїдного покриття від оберненої діелектричної проникності розчину (відношення взяті до інтенсивності фотовипромінювання нессульфїдованого $GaAs(100)$). Однак, ця залежність менш виражена у розчинах сульфїду амонію порівняно з розчинами сульфїду натрію. Таким чином, розчинник має вплив на швидкість реакції формування сульфїдного покриття та реакційну здатність сульфїд-іонів HS^- щодо поверхні напівпровідника.

Для оцінки ефективності пасивації поверхні $GaAs(100)$ шляхом зниження швидкості поверхневої рекомбінації в роботі [5], проводилися

вимірювання інтенсивності краєвого фотопроміювання GaAs(100) при кімнатній температурі. Фотопроміювання стимулювалось ксеноновим лазером зі світловою потужністю 3.0 кВт/см². Експерименти були проведені на епітаксійних шарах *n*-GaAs(100) з концентрацією $4 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

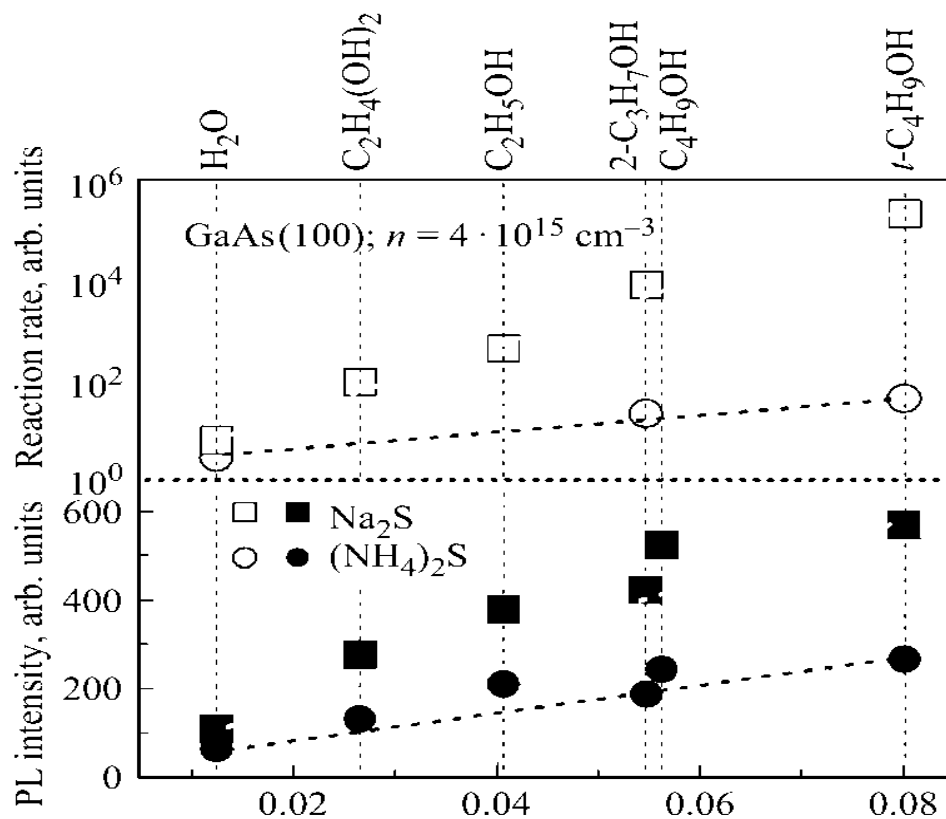


Рис. 3. Відносні залежності швидкості формування сульфідного покриття на поверхні (Reaction rate) та інтенсивності фотопроміювання (PL) GaAs(100), сульфідованого в різних розчинах Na₂S і (NH₄)₂S, від діелектричної проникності ε розчинника. [5]

1.3. Застосування халькогенідної пасивації у напівпровідниковій технології

1.3.1. Вплив халькогенідної пасивації на характеристики біполярних транзисторів

Початковою спробою покращення характеристик біполярного транзистора *GaAs/AlGaAs* було вперше застосовано пасивацію атомами халькогенів [6]. В результаті обробки транзистора у водному розчині натрій сульфідом було досягнуто значного зростання коефіцієнта підсилення струму (на 60 разів) при низьких значеннях колекторного струму. Подальші дослідження [6] показали, що така пасивація призводить до значного поліпшення ідеальності емітерного переходу (коефіцієнт неідеальності n зменшився з 1.7 до 1.03). Це в свою чергу дозволило досягти високого коефіцієнта підсилення струму при більших значеннях колекторного струму.

Ще одним застосуванням сульфідної пасивації для біполярних транзисторів є подавлення залежності коефіцієнта підсилення струму від розміру емітера [6]. Обробка біполярного транзистора *GaAs/AlGaAs* у розчині сульфідом амонію привела не тільки до збільшення коефіцієнта підсилення, але також до того, що коефіцієнт підсилення практично перестав залежати від розміру емітера в діапазоні розмірів від 12×12 до 4×4 мкм².

1.3.2. Вплив халькогенідної пасивації на характеристики бар'єрів МДН-структур та Шоттки

Сульфідна або селенідна обробка напівпровідника перед формуванням бар'єру Шоттки має суттєвий вплив на різні параметри метал-напівпровідникових структур [6]. Ця обробка приводить до значного зменшення токів витоку у цих структурах. Зокрема, спостерігалось значне збільшення висоти бар'єру у структурах $Au/n\text{-InGaAs}$ [6], підвищення фоточутливості діодів Шоттки, таких як $Al/p\text{-GaP}$ і $Au\text{-AlGaAsSb}$ [6], а також зниження щільності інтерфейсних станів у контактах Шоттки, наприклад, $Au\text{-}n\text{-GaAs}$ і $Au\text{-}n\text{-InGaP}$. Крім того, проведення обробки в розчині сульфіда амонію помітно покращує характеристики потужних полевих транзисторів на основі $GaAs$ [6]. Зокрема, спостерігалось суттєве (приблизно 15-кратне) зменшення токів витоку між затвором і стоком, а напруга пробою між джерелом та стоком зросла вдвічі.

Суттєве зниження щільності електронних станів у напівпровіднику, досягнуте за допомогою халькогенідної пасивації, дозволило застосувати цей метод і в технології МДП-структур. Авторами робіт що описуються у [6] було досягнуто значне зниження щільності станів на межі $GaAs/SiO_x$ (до $1.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$) після обробки $GaAs$ у розчині сульфіда амонію та підвищена термічна стабільність межі напівпровідник/діелектрик. Обробка $GaAs$ у селенових парах перед нанесенням SiO_2 дозволила створити МДП-діоди з низькою частотною дисперсією ємності при будь-якому зміщенні [6].

1.3.3. Вплив халькогенідної пасивації на характеристики напівпровідникових р-п структур

Після обробки у розчинах сульфіда натрію і сульфіда амонію, гомоструктури *GaAs* великої площі (0,25 см²) виявили зниження краевого рекомбінаційного струму в 3 рази, а шунтуючі витоки майже повністю зникли при невеликому прямому зміщенні.

Пасивація сульфідом гомоструктурних сонячних елементів на основі *GaAs* з тонким емітером (товщиною в декілька десятків нанометрів) призводить до значного збільшення фотоструму, підвищення фоточутливості, особливо в коротковолновій області спектра (наприклад, фоточутливість діода з емітером товщиною 600 нм при довжині хвилі 400 нм після пасивації зросла в 4.5 рази), а також до зменшення насиченого струму.

Сульфідна пасивація помітно поліпшує темновий струм в меза-діодах, що базуються на *GaAlSb*, *InAsSb*, *GaSb / GaInAsSb / GaAlAsSb* [6]. Крім того, вона також підвищує фоточутливість, зовнішній квантовий вихід та детектуючу здатність фотоприймачів інфрачервоного випромінювання *InAsPSb / InAs*.

1.3.4. Вплив халькогенідної пасивації на характеристики напівпровідникових лазерів

Пасивація меза-смужкової лазерної структури *AlGaAs / GaAs* у розчині сульфіда амонію перед зарощуванням шаром *AlGaAs* призводить до зниження порогового струму таких лазерів утричі [6].

Обробка мікродискових структур *AlGaAs / GaAs* у розчинах сульфіда амонію дозволяє забезпечити генерацію лазерного випромінювання в цих структурах [6]. Крім того, покриття сульфідованих структур шаром *SiN_x*

помітно знижує деградацію цих лазерів і, відповідно, збільшує їх термін служби.

Використання методу електрохімічної сульфідної пасивації дозволило збільшити поріг катастрофічного оптичного деградування лазерів $AlGaInP$ ($\lambda = 0.67$ мкм) на 25% [6]. Пасивація дзеркал потужних лазерів $InGaAs / AlGaAs$ ($\lambda = 0.98$ мкм) у спиртових розчинах сульфіда натрію дозволила підвищити їх поріг катастрофічного оптичного деградування на 25-50% [6]. Значення зростання порогу катастрофічного оптичного деградування залежить від константи швидкості реакції формування сульфідного покриття (рис. 4) і корелює зі збільшенням інтенсивності фотолюмінесценції сульфідованого $GaAs$.

1.4. Фотоелектричні властивості напівпровідників групи

$A^{III}B^V$

Розглянемо фотоелектричні властивості напівпровідників групи $A^{III}B^V$ у ході виведення виразу для фототоку. Почнемо з того, що будемо розглядати рух електронів та дірок у р-п переході, який освітлюємо під кутом 90° до поверхні за зовнішнього зміщення $U < 0$, яке відповідатиме підключенню катоду до n області та аноду до р області. Приймемо, що напруга на область об'ємного заряду, для всіх практичних цілей, падає, що буде мати сенс у випадку можливості знехтувати падінням напруги у квазінейтральних областях, це відповідає достатньо високим рівням допінгування і також достатньо малим струмам [7]. Виходячи з цього вважатимемо, що струмом зумовленим дрейфом (у порівнянні з дифузною складовою) не основних носіїв заряду можна знехтувати в квазінейтральних областях. Наступним чином буде виглядати рівняння неперервності для електронів в р-області:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\Delta n}{\tau_n}. \quad (5)$$

де Δn – концентрація надлишкових електронів, у деякій точці р-області (Δn -відповідно для дірок у п-області); τ_n – час життя електронів у р-області (τ_p -відповідно для дірок у п-області); D_n – коефіцієнт дифузії для електронів у р-області (D_p -відповідно для дірок у п-області); G – питома шв. генерації пар носіїв заряду.

Таким же чином наводять рівняння неперервності для дырок в п-області:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{\Delta p}{\tau_p}. \quad (6)$$

Також відзначають [7] що можна нехтувати генерацією основних носіїв заряду у випадку достатньо низької інтенсивності падаючого світла, у достатньо допінгованих р- та п- областях.

Спочатку вважатимемо $G(x)=const$, x – відстань від р–п границі, що відповідає

$$\alpha d \ll 1, \quad (7)$$

де α - коефіцієнт поглинання світла; d – товщина кристалу.

Для стаціонарного випадку граничні умови для електронів у р-області:

$$X = - l_p + W_p, \quad n = n_p, \quad (8)$$

де W_p – ширина переходу зі сторони р-області.

Тобто, на кінці р-області $n=n(G)$.

Для $X = -W_p$

$$n = n_p \exp\left(\frac{eU}{kT}\right). \quad (9)$$

Це збігається з припущенням статичності квазірівня Фермі для електронів середини області об'ємного заряду.

Таким же чином, маємо для дірок в n – області:

$$X = W_n + l_n, \quad p = p_n, \quad (10)$$

$$X = W_n, \quad p = p_n \exp\left(\frac{eU}{kT}\right). \quad (11)$$

Таким чином, рішення (5) матиме наступний вигляд:

$$\Delta n = \frac{n_p [\exp(\frac{eU}{kT}) - 1] \operatorname{sh} \frac{x+l_p+W_p}{l_n}}{\operatorname{sh} \frac{l_p}{l_n}} + \frac{G\tau_n \operatorname{sh} \frac{l_p}{l_n} + \operatorname{sh} \frac{x+W_p}{l_n} - \operatorname{sh} \frac{x+l_p+W_p}{l_n}}{\operatorname{sh} \frac{l_p}{l_n}} \quad (12)$$

Тепер враховуємо що щільність дифузійної складової електронного струму на $X = -W_p$ визначається:

$$j_n = eD_n \frac{dn}{dx}; \quad x = -W_p \quad (13)$$

І враховуючи (12) отримаємо:

$$j_n = \frac{eD_n n_p}{l_n} \exp \frac{eU}{kT} - 1 \operatorname{cth} \frac{l_p}{l_n} + eGL_n (\operatorname{cosech} \frac{l_p}{l_n} - \operatorname{cth} \frac{l_p}{l_n}) \quad (14)$$

Таким же чином отримаємо вираз для j_p :

$$j_p = \frac{eD_p p_n}{l_p} \exp \frac{eU}{kT} - 1 \operatorname{cth} \frac{l_n}{l_p} + l_p G L_p (\operatorname{cosech} \frac{l_n}{l_p} - \operatorname{cth} \frac{l_n}{l_p}) \quad (15)$$

Візьмемо що всі електрони втягуються у n – область з p – області, коли досягають відстані W_p від p-n переходу, те ж візьмемо і для дірок що досягають відстані W_n з n – області. Це теж саме що в області об'ємного заряду знехтувати рекомбінацією електронів та дірок. Таким чином повний струм j :

$$j = j_n + j_p + j_{pn} \quad (16)$$

Припускаючи що всі пари носіїв заряду нестигають рекомбінувати після народження в області об'ємного заряду, j_{pn} матиме вигляд:

$$j_{pn} = G W_p + W_n = GW, \quad (17)$$

очевидно $W = W_p + W_n$.

У випадках $l_n \gg l_p$ та $l_p \gg l_n$ маємо:

$$j = e \frac{D_p p_n}{l_p} + \frac{D_n n_p}{l_n} \left[\exp \frac{eU}{kT} - 1 \right] - eG(l_p + l_n + W) \quad (18)$$

При врахуванні того, що при $G=0$, густина темного струму j_T :

$$j_T = e \frac{D_p p_n}{l_p} + \frac{D_n n_p}{l_n} \left[\exp \frac{eU}{kT} - 1 \right] \quad (19)$$

А густина фотоструму j_Φ :

$$j_\Phi = j - j_T = eG(l_p + l_n + W) \quad (20)$$

Швидкість генерації електронно-діркових пар G має наступний вигляд [7]:

$$G = \beta\alpha\Phi, \quad (21)$$

де β – кількість електронно-діркових пар на квант світла, яка утворюється у результаті поглинання останнього; Φ – кількість фотонів, що падають на поверхню на одиницю площі на одиницю часу.

Виходячи з того, що

$$I = jS, \quad (22)$$

де S – площа р-п переходу.

Остаточно маємо:

$$I_\Phi = e\beta\alpha\Phi(l_p + l_n + W)S \quad (23)$$

2. ВПЛИВ ХАЛЬКОГЕНІДНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ НА СПЕКТРИ ФОТОСТРУМУ $p-n$ ПЕРЕХОДІВ НА ОСНОВІ GaAs

2.1. Структура досліджених діодів на основі GaAs та методика проведення сульфідної обробки поверхні

Для проведення досліджень впливу сульфідної обробки на фотоелектричні властивості було використано промислові діоди на основі арсеніду галію, структуру яких схематично зображено рис. 4.

В якості підкладки при промисловому виробництві використовують пластини *GaAs* з орієнтацією (100) n -типу провідності, леговані телуrom. На неї методом рідкофазної епітаксії у подальшому нарощують необхідні шари для створення $p-n$ переходів. Під час рідкофазної епітаксії розчин стехіометричного складу з телуrom і кремнієм, нагрівається до високих температур (більше 1000°C), під час чого відбувається дифузія телуру і кремнію у ґратку арсеніду галію. Внаслідок темодифузії атоми Si займають вакансії в підґратці Ga, утворюючи донорні рівні. Загальна концентрація донорів у новоствореному n_2 -шарі доводиться до величини $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Далі температуру поступово зменшують. При зменшенні температури кремній починає займати також і вакансії в підґратці миш'яку, утворюючи ще й акцепторні рівні у *GaAs*. При досягненні температури інверсії, яка для підкладки з орієнтацією (100) знаходиться у межах 870÷950°C (залежно від концентрації домішки), кремній перестає створювати донорні центри й створює тільки акцепторні. Унаслідок цих процесів над n_2 - шаром утворюється тонкий p - шар.

Омічні контакти в діодах на основі арсеніду галію створювалися напиленням шару золота з нікелем.

При промисловому виробництві за допомогою механічного полірування діодам надають конічної форми. Це робиться для збільшення інтенсивності випромінюваного світла.

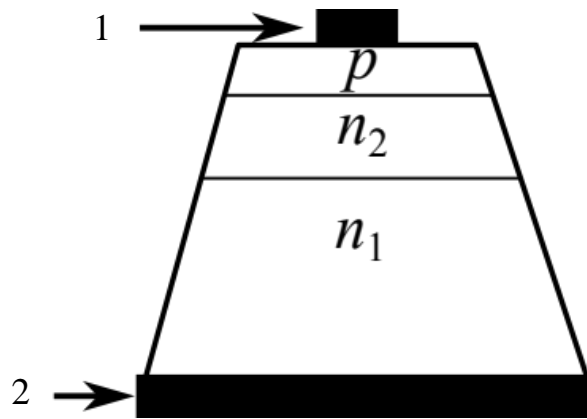


Рис. 4. Схематичне зображення структури діода на основі GaAs:

1 – верхній омичний контакт,

2 – нижній омичний контакт.

Після вимірювань спектрів фотоструму діоди оброблялися у 30% водному розчині сульфіді натрію впродовж 20 с при освітленні сфокусованим світлом від лампи розжарювання проекційного освітлювача. Причинами вибору водного розчину стали наступні. Водний розчин сульфіді натрію менш токсичний, ніж спиртовий. В той же час при обробці у водних розчинах сульфіді натрію на поверхні GaAs утворюється шар сульфіді галію більш стійкий до зберігання у повітрі. Концентрація розчину була обрана з врахуванням швидкості утворення захисного покриття з сульфіді галію. Після обробки зразки промивалися дистильованою водою та висушувалися в потоці сухого повітря.

2.2. Методика вимірювання спектрів фотоструму діодів на основі арсеніду галію

На рис. 5 зображено схему установки для вимірювання спектрів фотоструму діодів.

Світло від джерела випромінювання фокусувалося за допомогою лінзи 1 на щілину Щ_1 монохроматора. З монохроматора вже монохроматичне світло виходило через щілину Щ_2 , проходило через лінзу 2 і фокусувалося на діоді Д.

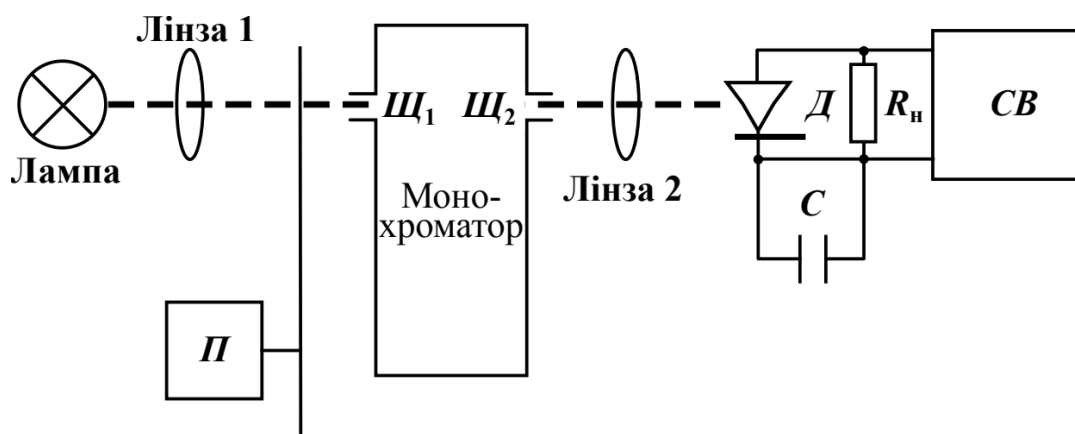


Рис. 1. Блок-схема установки для вимірювань спектрів фотоструму діодів.

У інфрачервоного діапазону вимірювань використовувалися скляні лінзи. Для ультрафіолетового діапазону спектру вони не підходять, бо скло поглинає значну частину такого випромінювання. З цієї причини для ультрафіолетового діапазону використовувалися кварцові лінзи, які є прозорими для цього випромінювання.

Для підвищення чутливості вимірювальної установки в схемі використовувався селективний мікровольтметр В6–4 (СВ). Для роботи з малими напругами на нього необхідно подавати імпульсний сигнал. Тому світло від джерела випромінювання подавалося на монохроматор імпульсами

завдяки роботі переривника П, який обертався з частотою 150 Гц. Отриманий сигнал на опорі навантаження $R_H=12$ кОм підсилювався й потім вимірювався за допомогою селективного мікровольтметра В6–4 (СВ). Величина ємності C складала 5 мкФ.

Згідно з паспортними даними В6–4, відносна похибка вимірювання напруги цим вольтметром дорівнює $\pm 6\%$ у всьому вимірювальному діапазоні.

Для вимірювань в інфрачервоній області спектру використовувався універсальний монохроматор УМ – 2, робочий діапазон довжин хвиль якого складає 380- 1000 нм, що відповідає енергіям 1,24- 3,80 еВ. Розкладання світлового імпульсу в спектр в УМ - 2 відбувається за допомогою скляної призми. Світло із певною довжиною хвилі виходить з монохроматору при обертанні цієї призми довкола осі. Обертання відбувається за допомогою барабана. Відповідність між поділками на барабані та довжиною світлової хвилі на виході (калібрування монохроматору) встановлювалася за допомогою спектру ртутної лампи до початку всіх вимірювань. Ширину щілини, з якої виходить світло в УМ-2, можна змінювати за допомогою мікрометричного гвинта в межах 0-4 мм, що дозволяє регулювати інтенсивність світла на виході та ширину спектральних ліній. Зазвичай використовувалася ширина щілини середнього розміру - 0,2 мм.

Для вимірювань в ультрафіолетовій області спектру використовувався монохроматор універсальний малогабаритний (МУМ) , робочий діапазон довжин хвиль якого складає 200-800 нм, що відповідає енергіям 1,55 - 6,20еВ.

Комплект МУМ включав у собі набір із 4 змінних щілин зі сталою шириною 0,02; 0,05; 0,25 і 1,0 мм, на які після їх установки направлялося монохроматичне світло, яке з'являлося після проходження випромінювання через дифракційну ґратку. Кожній щілині відповідало одне з двох положень у гнізді: положення І використовується для роботи в

області 290-710 нм, положення П — в областях 200-290 нм і 710-800 нм. Також монохроматор містив саморобну щілину 0,02 мм для вимірювання профілів спектральних ліній. Згідно з паспортними даними, похибка показів лічильника довжин хвиль у даного монохроматора складала $\pm 0,2$ нм.

2.3. Вплив короткотривалої сульфідної обробки на спектри фотоструму

Спектр фотоструму — це залежність струму, який виникає в $p-n$ переході під дією падаючого світла, від енергії квантів світла. На рис. 6 наведено спектр фотоструму до та після сульфідної обробки тривалістю 20 с.

I_{ϕ} , відн.од.

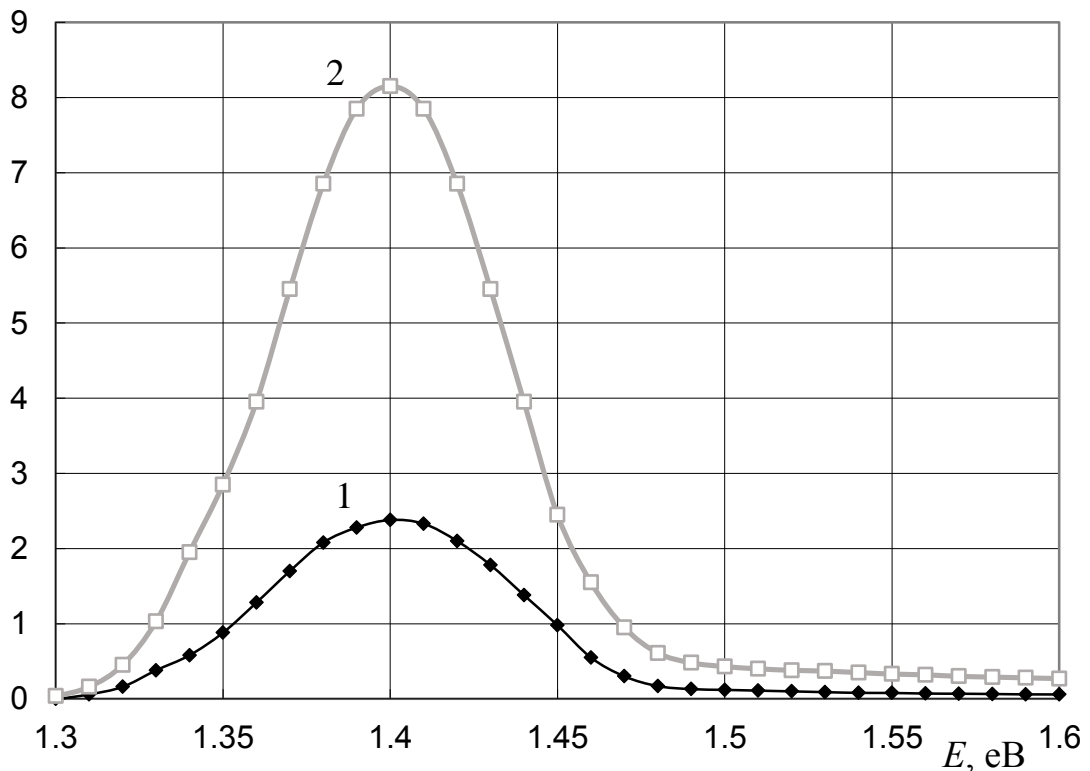


Рис. 5. Спектри фотоструму в інфрачервоному діапазоні, виміряні до (1) та після (2) сульфідної обробки тривалістю 20 с

Величини фотоструму I_ϕ залежать не тільки від властивостей досліджуваного діода, але й від кількості N квантів світла з енергією E , що поглинаються його поверхнею. У свою чергу, кількість квантів світла залежить від спектра випромінювання джерела освітлення. Щоб можна було знехтувати впливом джерела, зазвичай, роблять наступне. Оскільки I_ϕ прямо пропорційний кількості падаючих на поверхню діода квантів світла, можна привести функцію $I_\phi^I(E, N)$ досліджуваного діода до функції $I_\phi^{II}(E, N)$ деякого іншого діода:

$$f E = \frac{I_\phi^I E, N}{I_\phi^{II} E, N}. \quad (24)$$

Таким чином ми отримуємо спектр фотоструму, що не залежить від N . Такий спектр називається наведеним до спектру іншого діода. У даному випадку використовувався спектр германієвого діода, який залежить від E майже лінійно в інфрачервоному діапазоні (рис. 6).

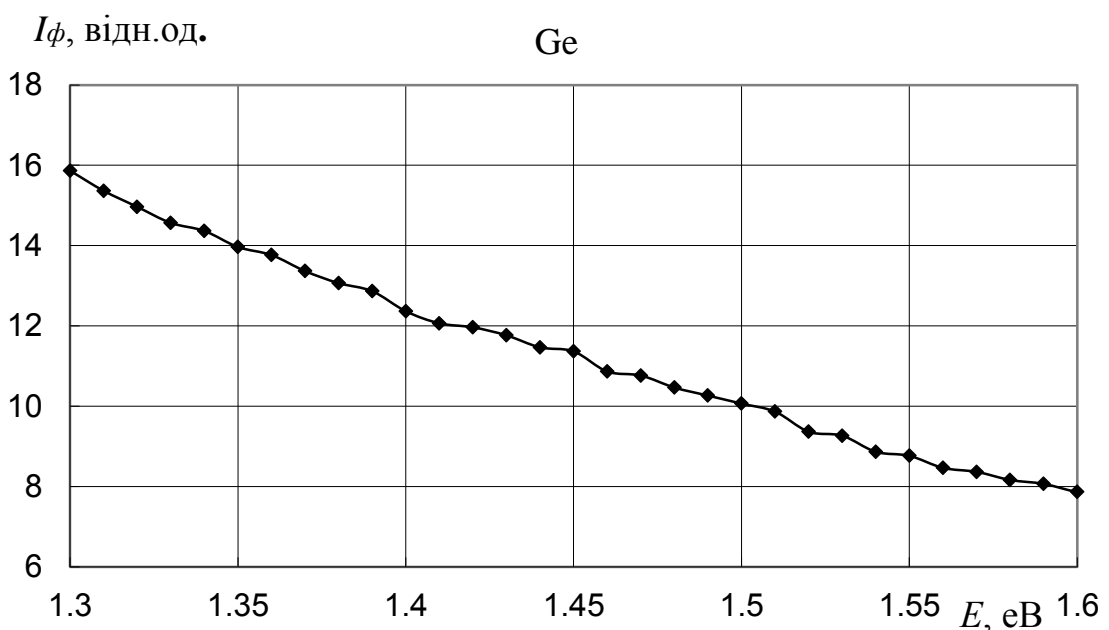


Рис. 6. Спектр германієвого діода в інфрачервоній області.

Вимірні спектри фотоструму арсенід галієвого діода $f(E)$ до та після сульфідної обробки були приведені до спектру германієвого діода і залежали лише від незмінних параметрів цих двох діодів.

На рис. 7 зображено спектри фотоструму арсенід галієвого діода $f(E)$ до (крива 1) та після сульфідної обробки (крива 2), приведені до спектру германієвого діода.

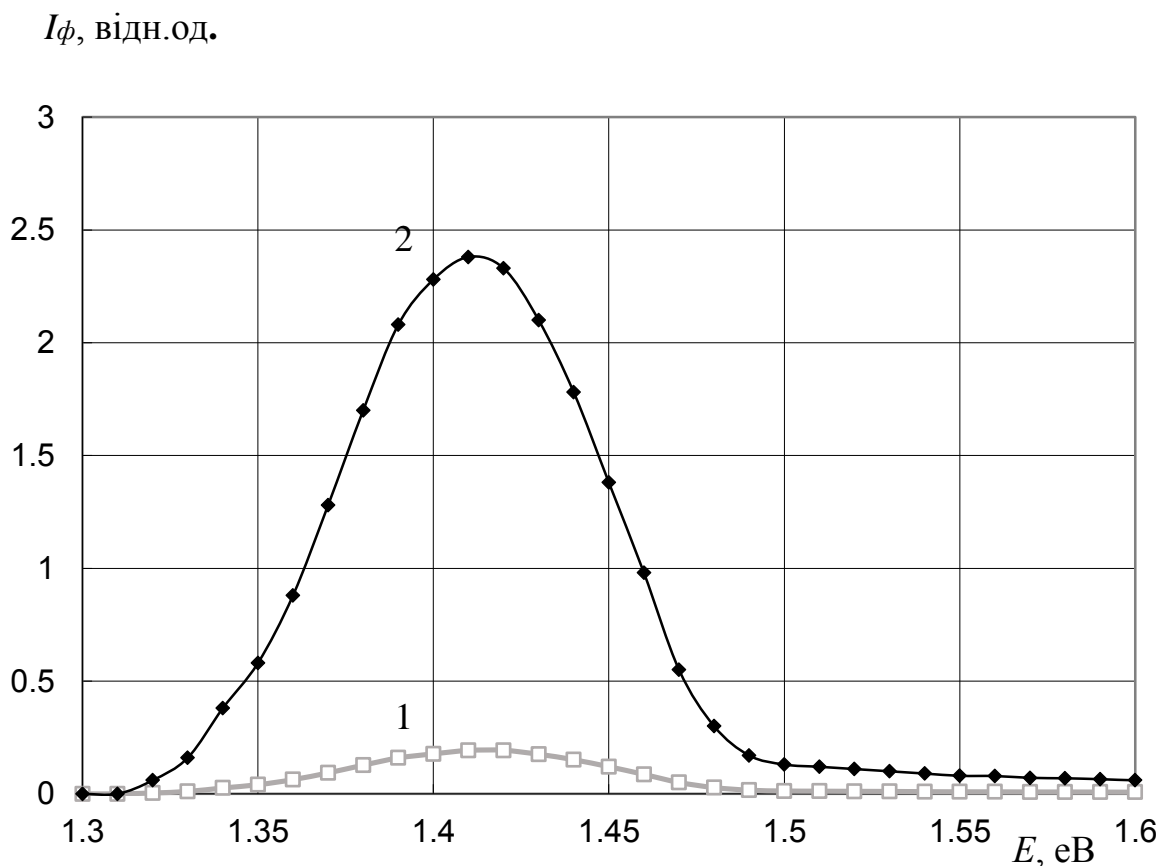


Рис. 7. Спектри фотоструму в інфрачервоному діапазоні, виміряні до (1) та після (2) сульфідної обробки тривалістю 20 с і приведені до спектру германієвого діоду.

Для визначення кількісної зміни величин фотоструму у різних частинах спектру після сульфідної обробки спектри з рис. 7 були пронормовані на максимум фотоструму до обробки.

На рис. 8 зображено спектри фотоструму арсенід галієвого діода $f(E)$ до (крива 1) та після сульфідної обробки (крива 2), приведені до спектру германієвого діода і нормовані на максимум фотоструму до обробки.

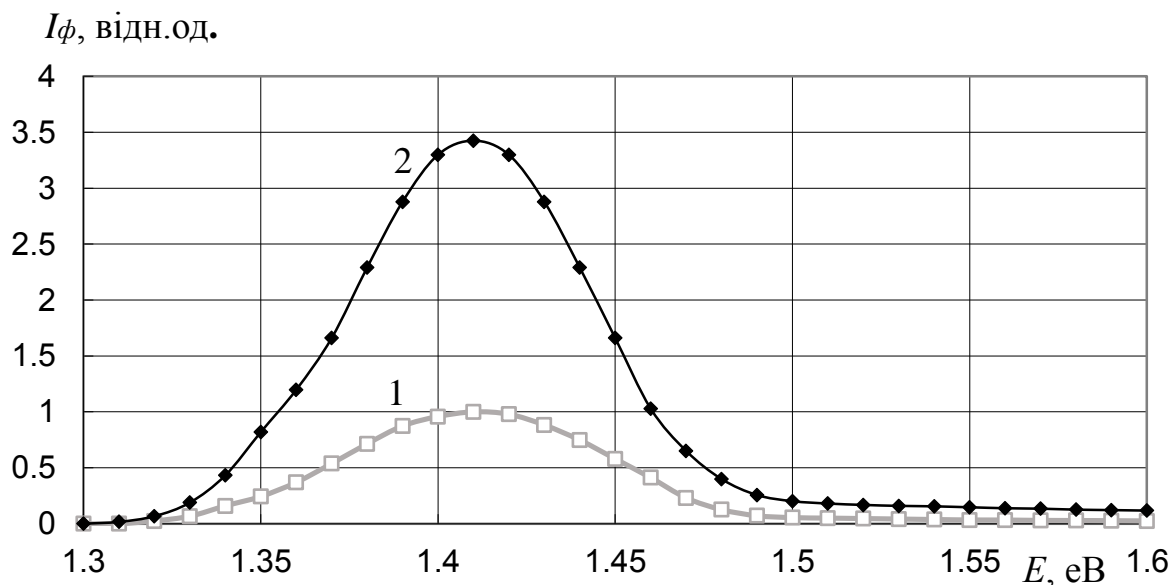


Рис. 8. Спектри фотоструму в інфрачервоному діапазоні, виміряні до (1) та після (2) сульфідної обробки тривалістю 20 с і приведені до германієвого спектру і нормовані на величину максимального струму вихідного спектру.

З рис. 8 видно, що максимум інтенсивності випромінювання діода до і після сульфідної обробки спостерігається при енергії збуджуючих квантів, рівній ширині забороненої зони GaAs при кімнатній температурі — 1,43 eV [8] (відповідає довжині хвилі 868 нм). Можна побачити, що при менших енергіях квантів наявний ненульовий фотострум, що пояснюється ненульовою густиною станів у забороненій зоні. Спадання значення фотоструму після досягнення максимуму пов'язано зі зменшенням

коефіцієнту власного поглинання при збільшенні енергії падаючого кванта в короткохвильовій області.

Сумісний аналіз кривих 1, 2 показує, що при короткотривалій сульфідній обробці (20 с) спостерігається суттєве зростання фоточутливості в інфрачервоній області спектру. В максимумі спектру фотострум після 20 с обробки збільшився майже у 3.5 рази (крива 2). Це пов'язано зі зменшенням густини поверхневих станів та швидкості поверхневої рекомбінації. Такі зміни властивостей сульфідованої поверхні зазвичай пояснюють видаленням шару природних оксидів та утворенням на безоксидній поверхні арсеніду галію наночастинок шару сульфідного галію (Ga_2S_3). В цьому випадку в ультрафіолетовій частині спектру повинні з'явитися нові спектри фотоструму, розташування яких обумовлено товщиною наночастинок Ga_2S_3 .

У наностані ефективна ширина забороненої зони Ga_2S_3 дорівнює

$$E_{geff} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d_y^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_p^*} \right), \quad (25)$$

де E_g - ширина забороненої зони Ga_2S_3 у макростані, m_e^*, m_p^* — ефективні маси електронів та дірок, відповідно, а d_y — глибина потенціальної ями, якій відповідає товщина сульфідного шару.

Проведені дослідження спектрів фотоструму до та після короткотривалої сульфідної обробки тривалістю 20 с не виявили нові спектри фотоструму в ультрафіолетовій частині спектру. Це свідчить про появу на поверхні арсеніду галію лише моноатомного шару сульфідного галію (Ga_2S_3).

ВИСНОВКИ

1. Халькогенідна обробка поверхні призводить до покращення характеристик $p-n$ переходів, біполярних транзисторів, напівпровідникових лазерів та сонячних елементів на основі арсеніду галію за рахунок покращення поверхневих властивостей.
2. Короткотривала сульфідна обробка поверхні призводить до збільшення фоточутливості $p-n$ переходів на основі GaAs в інфрачервоній області спектру в околі енергій $E=1,42$ eV, що пояснюється зменшенням густини поверхневих станів і швидкості поверхневої рекомбінації при видаленні шару оксидів і утворенні захисного шару сульфїду галію.
3. Сульфідна обробка поверхні $p-n$ переходів на основі GaAs тривалістю 20 с, на відміну від довготривалої обробки, не призводить до появи нових максимумів фотоструму в ультрафіолетовій області спектру, що пояснюється утворенням при такій тривалості обробки лише моноатомного шару Ga_2S_3 .

Мурат АДЖАЛІЛОВ

ЛІТЕРАТУРА

1. Donald A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*, 4th edition, 2012, New York, McGraw-Hill, 758 p.
2. S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surface and Interface Analysis*, vol. 17, p. 927 (1991)
3. М.В. Лебедев, Модифікація атомної та електронної структури поверхні напівпровідників $A^{III}B^V$ на границі з розчинами електролітів, *Фізика та техніка напівпровідників*, 2020 р., том 54, вип. 7, с. 589
4. D.L. Winn, M.J. Hale, T.J. Grassman, J.Z. Sexton, A.C. Kummel, M. Passlack, R. Droopad, *Electronic properties of adsorbates on GaAs(001)-c(2x8)/(2x4)*, *The Journal of Chemical Physics*, 2007, p. 127
5. V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev, 1997, *Material science and engineering*, vol. 44, issue 3, p. 376
6. В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев, Халькогенідна пасивація поверхні напівпровідників $A^{III}B^V$, *Фізика та техніка напівпровідників*, 1998 г, том 32, № 11, с. 1292
7. С.Г.Авдєєв, Т.І.Бабюк, П.В.Гель, О.С. Камінський, лабораторний практикум з фізики частина 3 (ядерна фізика, статистична фізика і термодинаміка, фізика твердого тіла), Вінниця: ВНТУ, 2006. - 122с.
8. Edward L. Wolf, *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience (No Longer Used) 3rd Edition*, Weinheim, Wiley-VCH, 336 p.