

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 халькогенідної обробки на проходження струмів у p-n переходах  
на основі арсеніду галію.»**

**“Effect of chalcogenide sulphide treatment on the current  
flow of GaAs p-n junctions.”**

Виконав: здобувач денної форми навчання

спеціальності 104-Фізика та астрономія

освітня програма Фізика та астрономія

Шершньов Ігор Ігорович

Керівник доц. Маслеєва Н.В. \_\_\_\_\_

(підпис)

Рецензент к.ф.-м.н. Загинайло І.М.

Рекомендовано до захисту:  
Протокол засідання кафедри  
фізики та астрономії  
№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 20 \_\_\_\_ р.

Захищено на засіданні ЕК № \_\_\_\_  
протокол № \_\_ від \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 20 \_\_\_\_ р.

Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою/шкалою ECTS/ бали)

Завідувач кафедри  
Володимир ГОЦУЛЬСЬКИЙ \_\_\_\_\_  
(підпис)

Голова ЕК  
Юрій ВАКСМАН \_\_\_\_\_  
(підпис)

## ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Електричні властивості р-п переходів на основі напівпровідників групи $A^{III}B^V$ .....	5
1.1. Проходження прямих струмів у р – n переходах.....	5
1.2. Проходження зворотних струмів у р – n переходах.....	9
1.3. Вплив халькогенідної обробки поверхні на властивості арсеніду галію.....	11
1.4. Застосування халькогенідної пасивації для покращення властивостей напівпровідникових приладів.....	15
2. Вплив халькогенідної обробки на електричні характеристики діодів на основі арсеніду галію.....	20
2.1. Структура діодів на основі арсеніду галію і методика вимірювання електричних характеристик у повітрі.....	20
2.2. Вплив короткотривалої сульфідної обробки поверхні на ВАХ діодів на основі GaAs.....	23
Висновки.....	28
Література.....	29

## ВСТУП

Арсенід галію є одним з найбільш поширених напівпровідникових матеріалів сучасної електроніки. Світовою технологічною тенденцією є постійне зменшення розмірів електронних приладів на основі *GaAs*. При цьому ефекти, пов'язані з поверхневими явищами, стають більш вираженими. Зазвичай мінімізація їх негативного впливу на характеристики електронних пристроїв досягається за допомогою пасивації. Однією з перспективних методик у цьому напрямку є халькогенідна пасивація поверхні. Така обробка поєднує як хімічну, так і електронну пасивацію. Після халькогенідної пасивації поверхні повністю або часткове видаляються поверхневі оксиди, відбувається реконструкція поверхні та утворюється пасивуючий шар  $Ga_2S_3$ . Такі процеси супроводжуються зменшенням щільності поверхневих станів і зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації. Це призводить до покращення характеристик напівпровідникових приладів на основі арсеніду галію. Незважаючи на велику кількість експериментальних робіт, досі відсутні систематичні дослідження процесів халькогенідної пасивації для різних концентрацій розчинника, різних тривалостях обробки. Відкритим також залишається питання локалізації центрів, які зникають після халькогенідної обробки.

Метою даної роботи було виявлення та аналіз механізмів впливу короткочасної халькогенідної обробки на електричні властивості діодів на основі арсеніду галію.

Для виконання поставленої мети проводилися дослідження вольт-амперних характеристик діодів на основі *GaAs* до та після короткотривалої сульфідної пасивації у 30% водному розчині сульфиду натрію.

Проведені дослідження по впливу сульфідної обробки на механізми проходження струмів діодів на основі *GaAs* показали суттєве зменшення

надлишкових і рекомбінаційних прямих струмів, а також зворотних струмів у предпробійній області. Причиною цього є зменшення щільності поверхневих станів після короткотривалої сульфідної обробки. В той же час в області високих рівней інжекції величини прямих струмів залишалися незмінними, що є свідченням незмінності послідовного опору досліджених діодів. Незмінність величини послідовного опору означає, що основну роль у змінах струмів при короткотривалій обробці можуть відігравати процеси зменшення щільності поверхневих станів саме на торцевих поверхнях діодів.

## 1. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $p - n$ ПЕРЕХОДІВ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ ГРУПИ $A^{III}B^V$

### 1.1. Проходження прямих струмів у $p-n$ переходах

Залежність між струмом  $I$  і напругою  $U$ , яка задана аналітично або графічно, називається вольт-амперною характеристикою (ВАХ)  $p - n$  переходу. Для отримання статичної ВАХ  $p - n$  переходу потрібно, знаючи прикладену напругу, розрахувати діркову та електронну компоненти струму.

Розрахунок ВАХ реальних діодів є достатньо складним і повинен враховувати як матеріал, з якого виготовлен діод так і технологію [1].

Для плоского  $p - n$  переходу розрахунок ВАХ спрощується, якщо врахувати наступні припущення[2]:

1. Ширина збідненого шару відносно мала, що дозволяє знехтувати процесами генерації та рекомбінації носіїв заряду в ньому;

2. Концентрація неосновних носіїв, інжекттованих у кожену область, набагато менша від концентрації основних носіїв у цих областях що дозволяє не враховувати дрейфові складові струму в  $p$  – та  $n$ -області.

3. Опір переходу значно більше опору  $p$  - та  $n$  –області, і вся зовнішня напруга падає безпосередньо на  $p-n$  переході.

4. При зворотних напругах пробій не досягається.

Прийняті припущення дозволяють записати вираз для повного струму, що протікає через будь-який переріз переходу.

$$I = I_s \exp \frac{qU}{kT} - 1 \quad (1)$$

$$I_s = qS \frac{P_{n0} D_e}{L_p} \operatorname{cth} \frac{d_n}{L_p} + \frac{n_p D_n}{L_n} \operatorname{cth} \frac{d_p}{L_n} \quad (2)$$

При кімнатній температурі  $k\frac{T}{q} \approx 25$  мВ, тому навіть за невеликих прямих зміщеннях порядку 0,1 В  $\exp(\frac{qU}{kT}) \gg 1$ . Тоді при прямому зміщенні ВАХ набуде наступного вигляду

$$I = I_s \exp \frac{qU}{kT}$$

При зворотному зміщенні, навпаки,  $\exp -qU/kT \ll 1$  та  $I = -I_s$ .

Вираз (1) описує ВАХ ідеального  $p-n$  переходу.

Повний струм діода з "товстою" базою, коли  $d_{n,p} \gg L_{n,p}$ , дорівнює

$$I = qS \left( \frac{P_{n_0} D_p}{L_p} + \frac{n_{p_0} D_n}{L_n} \right) \cdot \exp \frac{qU}{kT} - 1 . \quad (3)$$

Аналізуючи його, можна сказати, що характеристичною довжиною, що визначає властивості та багато параметрів діода з "товстою" базою є дифузійна довжина неосновних носіїв заряду в базі.

ВАХ діода з "тонкою" базою, для якого  $d_{n,p} \ll L_{n,p}$ , описується виразом

$$I = qS \left( \frac{P_{n_0} D_p}{d_n} + \frac{n_{p_0} D_n}{d_p} \right) \exp \frac{qU}{kT} - 1 . \quad (4)$$

Аналіз формули (4) показує, що характеристичною довжиною, яка визначає властивості діода з "тонкою" базою, є товщина бази.

Вирази (1-4) задовільно описують ВАХ германієвих  $p-n$  переходів при низьких рівнях інжекції. Однак для  $p-n$  переходів з кремнію, арсеніду галію та багатьох інших напівпровідників вирази (1-4) надають лише якісне співпадіння з реальними характеристиками.

За відхилення ВАХ реального діода від ВАХ ідеального діода відповідають [2]:

1. Вплив поверхні;
2. Генераційно - рекомбінаційні процеси в збідненому шарі;
3. Тунелювання носіїв заряду через стани у забороненій зоні;
4. Високі рівні інжекції;

### 5. Вплив послідовного опору квазінейтральних областей діодів.

Густина струму, обумовленого генерацією-рекомбінацією в збідненому шарі залежить від швидкості генераційно-рекомбінаційних процесів і товщини шару, в якому вони відбуваються. Величина цього струму може бути розрахована наступним чином

$$j_{G,R} = \int_0^w q U_{G,R} dx = q U_{G,R} w, \quad (5)$$

де  $U_{G,R}$ - швидкість генерації-рекомбінації;  $w$ -ширина збідненого шару.

При прямому зміщенні до дифузійної компоненти струму (інжекційного) струму додається рекомбінаційна компонента струму, яка пов'язана з рекомбінацією носіїв заряду в обідньому шарі

$$I_R = \frac{qWS}{2} \sigma \vartheta_{th} N_t n_j \exp \frac{qU}{2kT}, \quad (6)$$

де  $\sigma_T = \sigma_p = \sigma$ - переріз захоплення електрона і дірки деяким  $t$ - центром у збідненому шарі;  $\vartheta_{tn} = \sqrt{3kT m^*}$ - теплова швидкість носіїв;  $N_t$  –концентрація пасток.

Повний прямий струм є сума цих двох компонент

$$I = qS \frac{\overline{D_p} n_i^2}{\tau_p N_D} \exp \frac{qU}{kT} + \frac{qSW}{2} \sigma \vartheta_{th} N_t n_l \exp \frac{qU}{2kT}. \quad (7)$$

Насправді, в рівняння (5) і (7) повинна входити не ширина збідненого шару, а менша величина  $W_{эф}$ , яка дорівнює товщині шару, в якому ефективно відбуваються процеси рекомбінації електронів і дірок.

У скороченому вигляді ВАХ, які отриманні на експерименті, зазвичай добре описуються залежністю

$$I = I_0 \exp \frac{qU}{nkT}, \quad (8)$$

де  $n$  – так званий коефіцієнт неідеальності. Для ідеального діода  $n = 1$ . Для діода з рекомбінацією носіїв заряду в збідненому шарі  $n = 2$ .

Для діодів на основі напівпровідників  $A^{III}B^V$  часто спостерігається ВАХ з коефіцієнтами неідеальності  $n > 2$ , які зростають при зниженні температури. Такі значення коефіцієнтів неідеальності можна пояснити з урахуванням тунельного захоплення носіїв заряду глибокими центрами у збідненому шарі. При цьому передбачається, що надмірна енергія тунелюючих електронів та дірок переходить до фононів. В цьому випадку коефіцієнт неідеальності  $n$  залежить від температури і товщини збідненого шару наступним чином [5]

$$n = 2 \left[ 1 - \frac{h^2}{\sigma m_t w_t^2 k^2 T^2} \right]^{-1}, \quad (9)$$

де  $m_t$  – "тунельна" ефективна маса носіїв заряду;  $w_t$  – товщина збідненого шару, наведена до висоти бар'єру  $I$  eВ.

Якщо у збідненому шарі знаходяться багатозарядні центри, на яких відбуваються рекомбінація носіїв заряду, то коефіцієнт неідеальності  $1 < n < 2$  і приймає значення, які не залежать від температури. Значення коефіцієнта неідеальності в цьому випадку розраховується за формулою:

$$n = \frac{S + 2d}{S + d}, \quad (10)$$

де  $S$  – кількість дрібних рівнів;  $d$  - кількість глибоких рівнів багатозарядного центру.

Дослідження ВАХ тунельних діодів показало, що в області напруг, при яких повинні бути малі тунельні струми, зумовлені тунелюванням електронів з  $c$ -зони в  $\vartheta$ -зону, і інжекційні струми, вимірюваний струм через  $p$ - $n$  перехід набагато більше, ніж той струм, який розраховано на основі попередніх уявлень теоретично. Ці струми отримали назву надлишкових. Одним з основних механізмів надлишкового струму є тунелювання електронів через глибокі центри у забороненій зоні.

Тунельний надлишковий струм експоненційно залежить від напруги і практично не залежить від температури.

Експериментально надлишкові тунельні струми виявляються за такими ознаками:

1. Залежність  $\ln I_t(U)$  лінійна, причому нахил прямиї  $\frac{d \ln I_t}{dU} = 0,4343$  не залежить від температури;
2. Нахил залежності  $\ln I_t(U)$  набагато менше, ніж для інжекційних та рекомбінаційних струмів;
3. Сила струму при фіксованій напрузі набагато менше залежить від температури діоду, ніж у випадку, коли превалюють інжекційні і рекомбінаційні компоненти струму.

## 1.2 Проходження зворотних струмів у р-п переходах.

При збільшенні зворотної напруги до певних значень для кожного діоду відбувається пробій *p-n* переходу, при якому різко збільшується диференціальна провідність. Це критичне для даного приладу значення напруги називається напругою пробією  $U_{np}$ . В залежності від виду фізичного явища, що призвело до пробію, розрізняють теплові та електричні види пробію. До електричних видів пробію відносяться лавинний, мікроплазмовий, тунельний та поверхневий пробію [1,2].

Лавинний пробій відбувається при лавинному множенні носіїв заряду у збідненому шарі під впливом сильного електричного поля.

Для різкого р-п переходу напруга лавинного пробію  $U_{np}$  добре описується емпіричною залежністю:

$$U_{np} = 60 \frac{E_g}{1.1}^3 \frac{N_d}{10^{16}}^4, \quad (11)$$

де  $E_g$  - ширина забороненої зони за кімнатної температури, яка виміряна у еВ;  $N_d$  – концентрація домішки у слаболегованій квазінейтральній області діоду, яка виміряна у  $\text{см}^{-3}$ .

З підвищенням температури напруга лавинного пробігу зростає. Це можна пояснити тим, що гарячі носії, проводячи через збіднений шар під дією сильного поля, втрачають частину своєї енергії при зіткненні з оптичними фононами. Середня довжина вільного пробігу носіїв заряду між електрон-фононними зіткненнями зменшується при підвищенні температури. В цьому випадку при постійному полі носії, проходячи задану відстань, віддають кристалічній ґратці більшу частину енергії. В цьому випадку, для того щоб носії заряду набрали енергію, яка буде достатню для генерації електронно-діркових пар, потрібна більша напруга.

У діодів з шириною області об'ємного заряду меншою за довжину вільного пробігу носіїв, електрони та дірки не встигають за час прольоту через збіднений шар набрати енергію, достатню для іонізації. У таких структурах спостерігається тунельний пробій.

Імовірність тунельного проходження носіїв заряду через потенційний бар'єр  $p$ - $n$  переходу тим більше, чим менше висота бар'єру і його ширина. Величина тунельного струму буде пропорційна ймовірності тунельного проходження електронів і дірок через потенційний бар'єр  $p$ - $n$  переходу.

Оскільки ширина забороненої зони  $E_g$  зменшується з підвищенням температури, то напруга пробігу в цих напівпровідниках, пов'язана з тунельним ефектом, має від'ємний температурний коефіцієнт  $(du/dT) < 0$ , тобто. падає із підвищенням температури.

При проходженні зворотного струму в  $p - n$  переході виділяється певна кількість теплоти. Якщо вона перевищує кількість теплоти, що відводиться від  $p - n$  переходу, то температура  $p - n$  переходу почне підвищуватися, що призведе до збільшення концентрації носіїв заряду та зростання зворотного струму. Це ще більше збільшить кількість теплоти,

що виділяється, а отже, концентрація збільшиться ще більше, і т.д. Такий процес може призвести до теплового пробою  $p - n$  переходу.

Зазвичай зворотні струми  $p - n$  переходів у робочому режимі досить малі і теплової пробою немає. У більшості випадків він є наслідком лавинного або тунельного пробою, які призводять до різкого збільшення зворотного струму, а отже, до підвищення температури  $p - n$  переходу. Якщо послідовно з діодом немає опору, що обмежує струм, то результатом теплового пробою може бути руйнування  $p-n$  переходу.

### **1.3 Вплив халькогенідної обробки поверхні на властивості арсеніду галію.**

Халькогенідна пасивація дозволяє здійснювати як хімічну, так і електронну пасивацію поверхні тому є багатообіцяючим методом у технології напівпровідників  $A^{III}B^V$  [6,7]. Використання халькогенної пасивації, дозволяє суттєво зменшити щільність поверхневих станів, у забороненій зоні, знизити швидкість поверхневої рекомбінації і за рахунок цього поліпшити багато характеристик різних приладів, а з іншого боку, дозволяє суттєво уповільнити процеси окислення напівпровідникової поверхні в атмосфері.

Розглянемо фізичні процеси, що відбуваються при окислювально-відновній реакції. Кожен атом у кристалічній решітці цинкової обманки має чотири зв'язки, кожна з яких утворена двома електронами. У той же час кожен атом  $A^{III}$  або  $B^V$ , що входить у сульфідну сполуку, що формується на поверхні, утворює по три хімічні зв'язки. Це означає, що в процесі сульфидування одна з зв'язків стає зайвою і для утворення пасивного покриття (рис. 1, с) необхідно, щоб електрони, локалізовані на ній, або вийшли в розчин, або рекомбінували з діркою (рис.1,а). Джерелом енергії,

яка потрібна для закидання електрона в зону провідності або на рівень поверхневого стану, може служити поглинання світла з енергією квантів, перевищує ширину забороненої зони напівпровідника (рис. 1, b). Вихід електронів у розчин може здійснюватися або через зону провідності напівпровідника, або через рівні поверхневих станів.

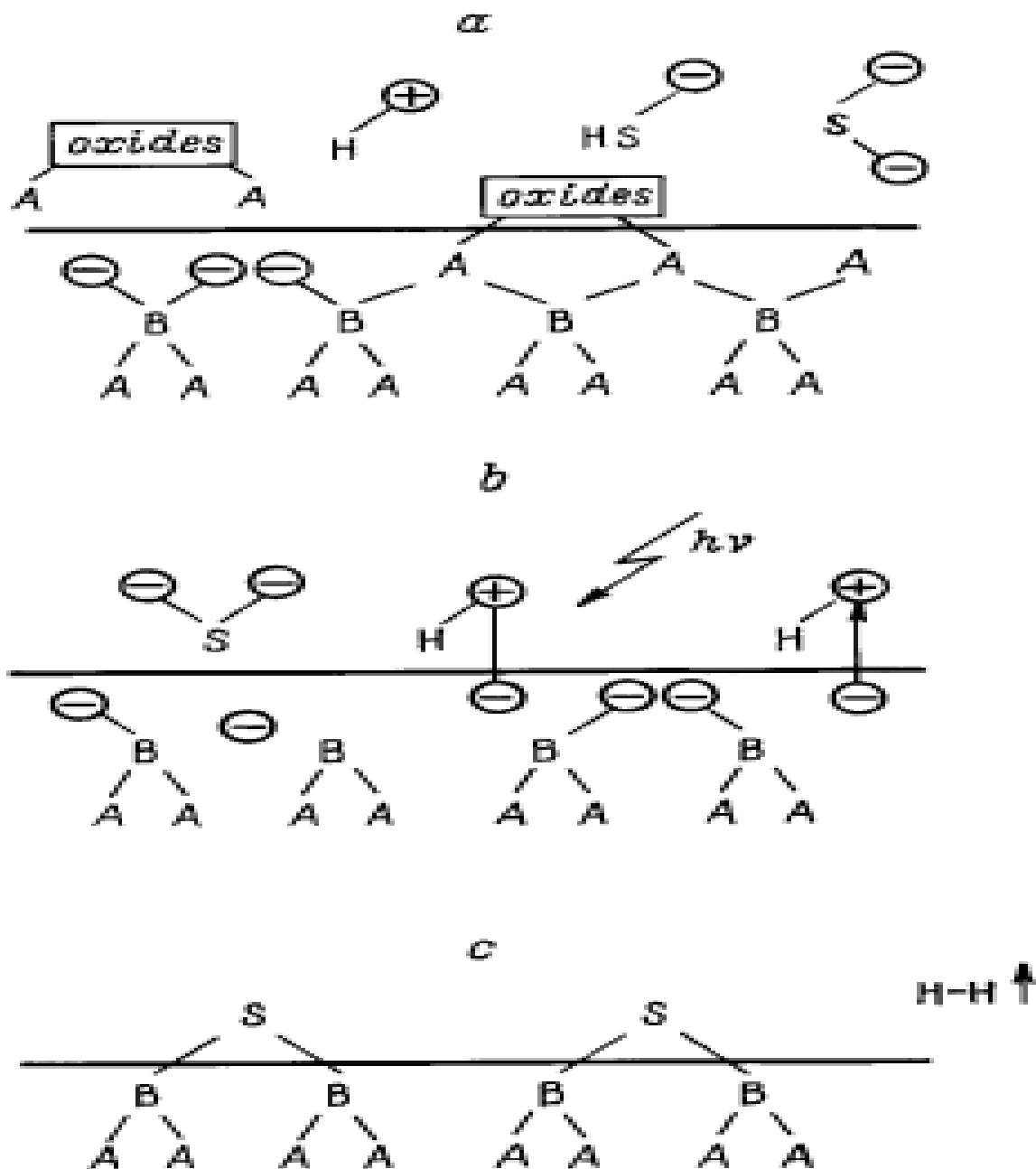


Рис.1. Схематичне зображення процесів, які відбуваються при формуванні сульфідного пасивуючого покриття[6]:

*a* — розрив зв'язків між атомами  $A^{III}$  та  $B^V$ , видалення окисного шару та дисоціація іонів  $HS^-$ ; *b* -вихід електронів з напівпровідника у розчин; *c* - утворення хімічних зв'язків між атомами напівпровідника та сіркою

Оскільки реакція формування сульфідного покриття є фотоелектрохімічною, швидкість утворення пасивуючого покриття на поверхні напівпровідника *n* –типу провідності має бути суттєво вищою, ніж на поверхні напівпровідника *p* –типу. Крім того, швидкість утворення пасивуючого покриття повинна зростати при збільшенні температури обробки, інтенсивності світла, що падає на межу розділу напівпровідник електроліт, концентрації іонів сірки в розчині та при зменшенні водневого показника розчину.

Оскільки пасивуючий ефект деградує зі часом при витримці поверхні в атмосфері, низці робіт вивчалось окислення сульфідованої поверхні напівпровідника і супутня зміна хімічні зв'язки на поверхні [7]. Дослідження окислення поверхні GaAs, сульфідованого в розчині  $((NH_4)_2S$ , показали, що не витримка поверхні у кисні у темряві, ні освітлення її світлом у вакуумі не впливають на хімічні зв'язки на сульфідованої поверхні. В той же час вже 40-хвилинна витримка в кисні при освітленні призвела до помітного окислення поверхні, рентгенівські фотоелектронні спектри стали такими ж, якими були до сульфидування у GaAs, покритого природним шаром оксиду. Крім того зазначалось, що пасивована поверхня GaAs окислюється повільніше, ніж поверхня, витягнута відразу після зростання з епітаксійної установки, а також було показано, що швидкість окислення сульфідованої поверхні сильно залежить від орієнтації по верхності і що галій окислюється швидше, ніж миш'як. Більше повільне окислення сульфідованої поверхні по порівняно з нессульфідованою спостерігалось і в [8].

При дослідженні деградації селенового покриття було помічено, що селенові зв'язки стійкіші до фотоокислення, ніж зв'язки із сіркою [8,9]. Дослідження різних стадій окислення в атмосфері поверхні GaAs, модифікованої молекулярним пучком селену, показало, що спочатку відбувається фізсорбція кисню і швидке окислення галію. Як і на сульфидованій поверхні, миш'як окислюється істотно повільніше, при цьому спочатку утворюється оксид  $As_2O_3$ , який потім перетворюється на  $As_2O_5$ . Ще повільніше окислюється селен. У розкладанні фотоелектронного спектра з'являється пік, зумовлений виникненням на поверхні шару об'ємного селену. Оксид селену з'являється після 3-годинни витримки поверхні в атмосфері потім перетворюється на  $As_2O_5$ . Ще повільніше окислюється селен. Спочатку у розкладанні фотоелектронного спектра з'являється пік, зумовлений виникненням на поверхні шару об'ємного селену. Оксид селену з'являється лише після 3-годинна витримка поверхні в атмосфері.

Обробка поверхні GaAs в сульфідних розчинах призводить до виникнення на поверхні аморфного шару сірки. Цей шар був виявлений як з за допомогою прямих досліджень дифракції електронів на сульфидованій поверхні, так і з допомогою непрямих досліджень: спектрів анізотропії відображення та роботи виходу. У ряді досліджень [7-10], крім того, під цим шаром сірки відзначалося наявність упорядкованого сульфідного покриття структурою  $(1 \times 1)$ , в якій кожен атом сірки пов'язаний з атомом миш'яку.

Відпал поверхні GaAs, сульфидованої з розчинів, що приводив до видалення аморфного шару сірки та до формування на поверхні димерної структури  $(2 \times 1)$ . Димери, що формують структуру  $(2 \times 1)$ , як передбачається, складаються з двох атомів сірки, пов'язаних як між собою, так і з нижчими атомами миш'яку, проте в наголошувалося, що наявність таких димерів має призвести до небажаного накопиченню заряду на

поверхні і, відповідно, не дозволяє пояснити пасивуючий ефект сульфідного покриття. Тому було запропоновано альтернативну модель димерної структури поверхні, згідно якої кожен димер складається з атома Ga і S, пов'язаних з атомами Ga, що знаходяться нижче. На користь цієї моделі свідчить той факт, що при відпалі з поверхні практично зникають зв'язки As-S і залишаються тільки зв'язку Ga-S, а також та обставина, що на такій поверхні повинно бути накопичення заряду.

Відпал поверхні при  $T > 600^\circ\text{C}$  приводив до видалення сірки з поверхні напівпровідника і до формування структури  $(4 \times 1)$  з надлишком галію.

На поверхнях GaAs різної орієнтації, сульфідованих з розчину сульфід амонію і відпалених при  $500^\circ\text{C}$ , спостерігалася різна конфігурація зв'язків S-Ga. На поверхні А атоми сірки знаходяться безпосередньо над атомами галію на відстані 2.27 Å. На поверхні  $^\circ(100)$  сірка пов'язана з двома атомами галію в містковій конфігурації, при цьому відстань між атомом сірки та атомом галію склало 2.31 Å. Нарешті, на поверхні В сірка заміщує верхній атом миш'яку і знаходиться на відстані 2.34 Å від кожного з трьох найближчих атомів галію.

Селен на поверхні GaAs, так само як і сірка, утворює після відпалу структуру  $(2 \times 1)$ . По мірі осадження селену на чисту поверхню GaAs  $(100)$   $(4 \times 6)$  структура поверхні змінюється послідовно від  $(4 \times 6)$  до  $(4 \times 3)$ , далі до  $(2 \times 3)$  і, нарешті, виходить стабільна поверхня  $(2 \times 1)$ .

#### **1.4 Застосування халькогенідної пасивації**

##### **для покращення властивостей напівпровідникових приладів**

Властивості поверхонь і меж розділу відносяться до найважливіших факторів, які враховуються при конструюванні напівпровідникових приладів [2]. Відповідними параметрами є: висота бар'єру Шоттки у польових транзисторах з бар'єром Шоттки, положення рівня Фермі на поверхні та щільність поверхневих та інтерфейсних станів у МДП

транзисторах. Інтерес представляє також можливість створення станів інверсії, збіднення та збагачення при переході через стан плоских зон, а також можливість зміщення поверхневого потенціалу від рівноважного значення шляхом докладання напруги до затвора.

Сульфідна або селенідна обробка напівпровідника перед формуванням бар'єру Шоттки призводить до значного зменшення струмів витоку в структурах метал-напівпровідник, при цьому було досягнуто суттєвого збільшення висоти бар'єру в структурах Au/n-InGaAs, зростання фоточутливості діодів Шоттки Al/p-GaP та Au-AlGaAsSb, а також зниження щільності інтерфейсних станів у контактах Шоттки Au-n-GaAs та Au-n-InGaP. Крім того, було показано помітне покращення характеристик потужного польового транзистора на основі GaAs за рахунок обробки в розчині амонію сульфіді. Зокрема, сильно зменшилися струми витоку між затвором і стоком і в 2 рази зросла напруга пробою між витоком і стоком [8,9].

Висока щільність поверхневих станів у забороненій зоні, характерна для реальної поверхні напівпровідників  $A^{III}B^V$ , призводить до жорсткого закріплення (пінінгу) рівня Фермі на поверхні, що перешкоджає управлінню поверхневим бар'єром і, отже, ускладнює створення таких приладів на цих напівпровідниках. Сульфидування поверхні як  $n$ -, так і  $p$ -GaAs в розчинах сульфіді амонію призводить до зниження щільності поверхневих станів у забороненій зоні напівпровідника, що в свою чергу призводить до менш жорсткого пінінгу рівня Фермі на поверхні і, як наслідок, до залежності висоти бар'єри від роботи виходу металу. Така сама залежність була отримана для  $n$ -GaAs, попередньо обробленого в парах селену. Надалі залежність висоти бар'єру від роботи виходу металів спостерігалася і для інших пасивованих напівпровідників  $A^{III}B^V$ : InP, GaP, AlGaAs, AlGaAsSb, InGaP.

Істотне зниження щільності електронних станів напівпровідника, що досягається за рахунок халькогенідної пасивації, дозволило застосувати цей метод і в технології МДП структур. У роботах було досягнуто значного зниження щільності станів на кордоні GaAs/SiO<sub>x</sub> (до  $1.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ) після обробки GaAs у розчині сульфїду амонїю та підвищена термічна стабільність кордону підлозі провідник/діелектрик. Обробка GaAs у парах селену перед нанесенням SiO<sub>2</sub> дозволила створити МДП діоди з низькою частотною дисперсією ємності за будь-якого зміщення. Крім того, сульфїдна пасивація застосовувалася і для покращення високочастотних характеристик МДП структур GaAs [7,8].

Зниження швидкості поверхневої рекомбінації за допомогою халькогенідної пасивації дозволило суттєво покращити характеристики фотоперетворювальних *p-n*-структур. Навіть у GaAs-гомоструктурах великої площі (0.25 см<sup>2</sup>) після обробки в розчинах сульфїду натрію і сульфїду амонїю в 3 рази знизився крайовий рекомбінаційний струм і практично зникли витоки шунту при малому прямому зміщенні. Аналогічні результати були отримані надалі та на структурах ще більшої площі (до 16 см<sup>2</sup>).

Сульфїдна пасивація GaAs-гомоструктурних сонячних елементів з тонким емітером призводить до суттєвого зростання фотоструму, збільшення фоточутливості, особливо в короткохвильовій області спектру, і зменшення струму насичення. Ці ефекти пов'язуються зі зниженням швидкості поверхневої рекомбінації при пасивації з  $5 \cdot 10^6$  до  $10^3$  см/с. Надалі була показана можливість збільшення короткохвильової фоточутливості та на *p-n*-гетероструктурах на основі AlGaAs з відносно товстим (кілька мікрометрів) емітером [7].

Сульфїдна пасивація призводить до помітного поліпшення темного струму в меза-діодах на основі GaAlSb, InAsSb, GaSb / GaInAsSb / GaAlAsSb

і до підвищення фоточутливості, зовнішнього квантового виходу і виявленої [8].

Сульфідна пасивація була застосована для поліпшення якості інтерфейсу, що зарощуваного при виготовленні гетеролазерів *AlGaAs / GaAs*. Пасивація меза-смушкової лазерної структури *AlGaAs/GaAs* у розчині сульфиду амонію перед зарощуванням шаром *AlGaAs* призводить до триразового зменшення порогового струму таких лазерів.

Обробка мікродискових структур *AlGaAs/GaAs* у розчинах сульфиду амонію дозволила забезпечити генерацію лазерного випромінювання в цих структурах, причому покриття сульфидованих структур шаром *SiNx* дозволило суттєво знизити деградацію цих лазерів і, відповідно, підвищити їх термін служби.

Обробка *InGaAsP*-лазерів у водному розчині сульфиду амонію істотно підвищує їх надійність по відношенню до перевантаження по електричному напрузі, а пасивація дзеркал лазерів *InGaAsP/InP* (на довжину хвилі  $\lambda = 1.55$  мкм) у спиртовому розчині сульфиду шуму цих приладах. За допомогою застосування методу електрохімічної сульфідної пасивації було збільшено ріг катастрофічної оптичної деградації *AlGaInP* лазерів ( $\lambda = 0.67$  мкм) на 25%. Пасивація в спиртових розчинах сульфиду натрію дзеркал потужних лазерів *InGaAs / AlGaAs* ( $\lambda = 0.98$  мкм) дозволила підвищити їх поріг катастрофічної оптичної деградації на 25 ÷ 50% [29,30], причому зростання порога катастрофічної оптичної деградації залежить від констанції, що корелює зі зростанням інтенсивності фотолюмінесценції сульфидованого *GaAs*.

Для виготовлення багатьох сучасних напівпровідникових пристроїв, як лазери чи прилади з квантовими нитками, часто доводиться проводити зарощування різних напівпровідникових структур, які піддавалися різним технологічним процедурам. Операція зарощування повинна дозволити, вийнявши структуру з ростової камери, проводити багатоступінчасту технологічну обробку, а потім повертати структуру ростову камеру для

продовження епітаксійного зростання. Такий процес відкриє можливості для створення багатьох нових приладів, якщо інтерфейс, що отримується при зарощуванні, буде прийнятної якості.

У *GaAs* та інших напівпровідниках  $A^{III}B^V$  важко здійснити високоякісне зарощування через високу густину поверхневих станів, присутніх на поверхні, витриманій у звичайних кімнатних умовах. Халькогенідна пасивація *GaAs* призводить, по-перше, до видалення шару природного оксиду з поверхні і, по-друге, до зниження щільності поверхневих станів, і тому вона є перспективною для підготовки поверхні до операції зарощування [3,7,8].

Зарощування методом молекулярно-пучкової епітаксії шаром *GaAs* ( $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) поверхні *GaAs*, обробленої в розчині сульфіді амонію, призвело до формування високоякісного інтерфейсу, хоча на ньому спостерігалось невелике скупчення донорів через впровадження залишкових атомів. Це накопичення тим менше, що вища температура епітаксії. З іншого боку, використання залишкових атомів сірки викликає компенсацію інтерфейсних домішок вуглецю і кисню, що дозволило знизити контактний опір гетерокордону. Зарощування шару *GaAs*, обробленого в розчинах натрію селеніду, шарами *GaAs* і  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$  в процесі молекулярно-пучкової епітаксії призводить до формування на ній шару, що складається з селенідів і селенатів.

При епітаксії з металорганічних сполук підготовку поверхні напівпровідника можна проводити за допомогою хімічного газового травлення в реакторі безпосередньо перед зарощуванням. Однак таке травлення небажане для зарощування структур із тонкими шарами. Зокрема, пік концентрації носіїв на інтерфейсі, що формується, може докорінно змінити форму потенціалу в приладі.

Халькогенідна пасивація дозволяє зарощувати шари твердих розчинів, що містять алюміній, що зазвичай стикається з серйозними труднощами

через високу швидкість окислення. В роботі за допомогою епітаксії з металорганічних сполук було здійснено зарощування меза-структури  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  шаром  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ , що дозволило суттєво знизити швидкість інтерфейсної рекомбінації на стінках мезаструктури та створити низькопорогові лазери. Надалі методом рідкофазної епітаксії було здійснено зарощування шарів  $Al_xGa_{1-x}As$  з великим вмістом алюмінію (0.3 x 0.8), витриманих на повітрі протягом доби і оброблених потім у сульфідному розчині.

## **2. ВПЛИВ ХАЛЬКОГЕНІДНОЇ ОБРОБКИ**

### **НА ПРОХОДЖЕННЯ СТРУМІВ**

#### **У P-N ПЕРЕХОДАХ НА ОСНОВІ GaAs**

##### **2.1. Структура діодів на основі арсеніду галію і методика вимірювання електричних характеристик у повітрі**

Структура досліджених промислових діодів на основі  $GaAs$  наведена на Рис.2. Підкладкою у таких структур є  $GaAs$   $n$ -типу, легований телуrom. На підкладку при високих температурах за допомогою рідкофазної епітаксії нарощується шар  $n_2-GaAs$ , який легується телуrom і кремнієм до великих концентрацій (приблизно до  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Кремній в  $GaAs$  є амфотерной домішкою. При високих температурах він заміщує в структурах арсеніду галію сам галій і тому виступає в якості донора. В шарі  $n_2$ , який вирощувався при високих температурах, кремній був донорною домішкою. При зниженні температури кремній заміщує в структурах арсеніду галію миш'як і в цьому випадку проявляє акцепторні властивості. Тому для створення  $p$ -області температуру зразків спеціально знижують до так званої температури інверсії, коли відбувається перехід атомів кремнію виключно у підгратку миш'яку. Тоді кремній починає заміщати в ґратках

лише миш'як і виступає тільки акцепторною домішкою. Таким чином утворюється тонкий шар  $p$  – типу і відповідно з'являється  $p - n$  перехід.

Омічні контакти (1) до отриманих  $p - n$  переходів створювалися нанесенням сплаву  $Au-Ni$ .

Вимірювалися стаціонарні вольт-амперні характеристики (ВАХ) прямого і зворотного струмів у повітрі. Принципова схема установки для вимірювання малих струмів представлена на Рис.2.

Напруга на діод подається від стабілізованого джерела напруги (ДН). Згідно з представленою схемою, напруга на діоді буде дорівнювати:

$$U_D = U_I - U_R, \quad (12)$$

де  $U_I$  напруга на ДН,  $U_R$  – падіння напруги на відомому опорі  $R$ .

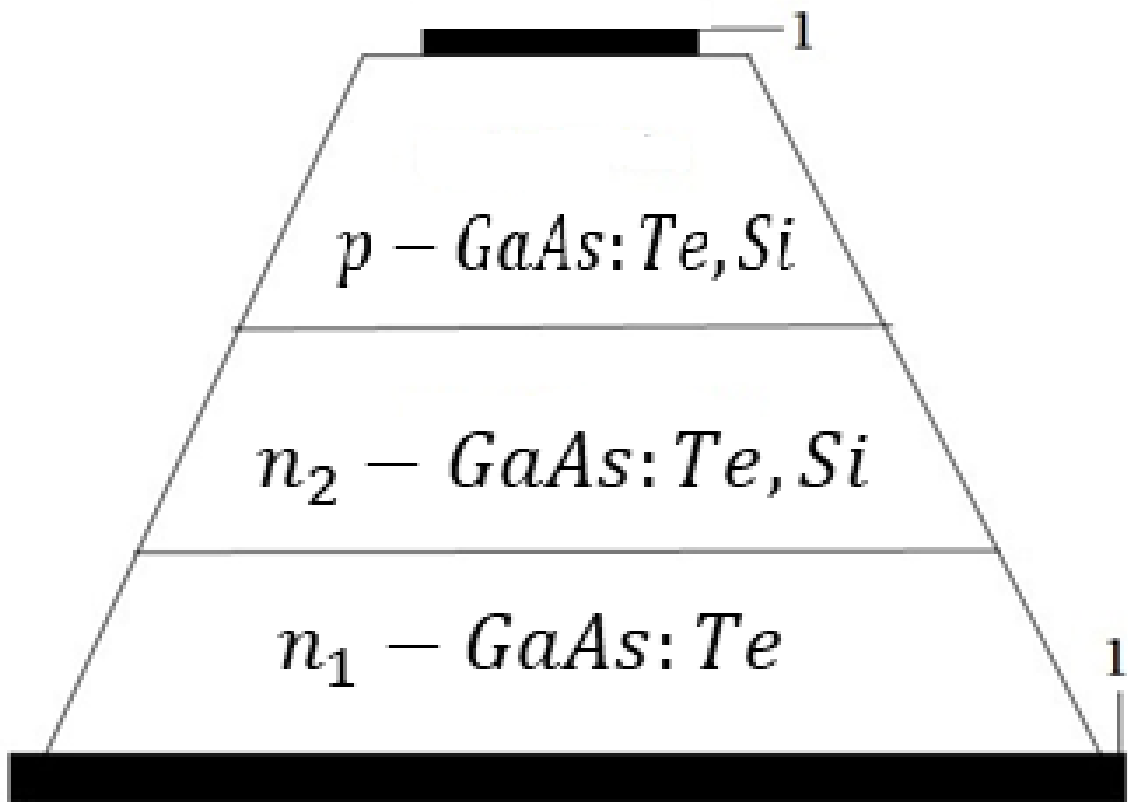


Рис.2. Схематичне зображення структури діодів на основі GaA. 1 – омичні контакти

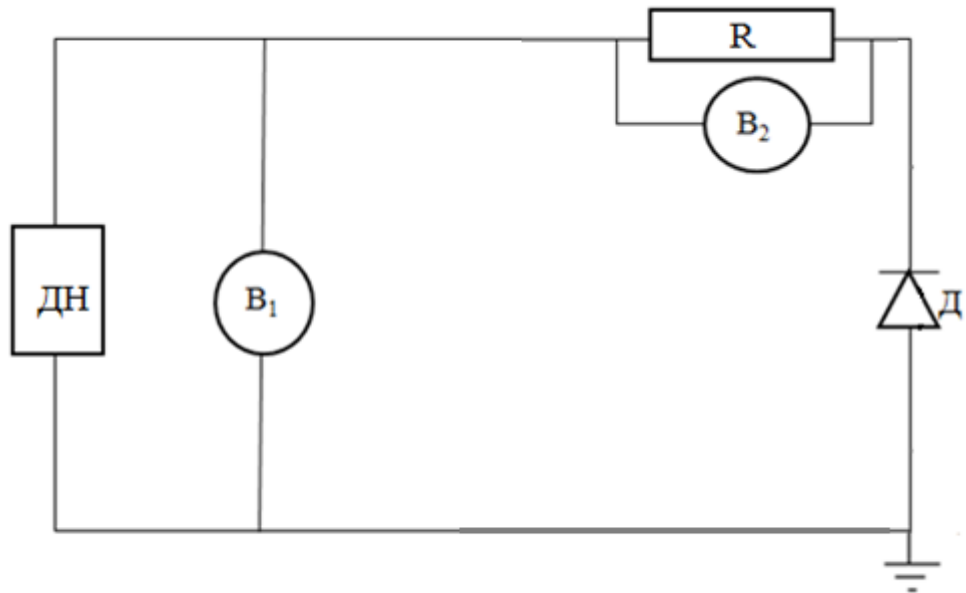


Рис.3. Принципова схема установки для вимірювання вольт-амперних характеристик

Струм, який проходить через діод, дорівнює струму, що проходить через опір  $R$ . Тоді за законом Ома величина струму дорівнює

$$I_R = \frac{U_R}{R}, \quad (13)$$

де  $U_R$  – напруга, що падає на опорі.

ВАХ записувалися в напівавтоматичному режимі з допомогою програми LABVIEW. При запису ВАХ вимірюваний діапазон струмів розбивався на 30 точок. Кожна точка ВАХ була результатом усереднення 2000 вимірювань установки. Загальний час запису ВАХ прямого і зворотного струмів у напівавтоматичному режимі становив приблизно 3 хвилини.

Сульфідна обробка поверхні проводилася у 30% водному розчині сульфїду натрію при освітленні. В цьому випадку, за даними роботи, утворюються більш стійкі зв'язки галію з миш'яком. Після обробки діоди промивалися у дистильованій воді. Для видалення залишків води з поверхні діоди додатково просушувалися під потоком повітря.

## 2.2. Вплив короткотривалої сульфїдної обробки поверхні на ВАХ діодів на основі *GaAs*

На поверхні *GaAs* є велика щільність поверхневих станів. Це суттєво погіршує властивості напівпровідникових приладів, створених на його основі.

Халькогенїдна обробка поверхні дозволяє покращувати властивості як арсенїду галію, так і напівпровідникових приладів на його основі. Для проведення досліджень по впливу халькогенїдної обробки було використано сульфїдну обробку.

Вимірювалися вольт-амперні характеристики прямого і зворотного струмів до і після проведення сульфїдної обробки поверхні з різною тривалістю.

На Рис.4 крива 1 показує ВАХ прямого струму необробленого діоду на основі *GaAs*, виміряну у повітрі.

В області струмів  $I < 1$  мкА ВАХ прямого струму необроблених діодів мали вигляд:

$$I_i = I_{i0} \exp(\alpha U), \quad (14)$$

де  $I_{i0}$ ,  $\alpha$  - константи, які слабо залежать від температури проведення досліджень. Прямі струми, які відповідають залежності (14), називають надлишковими. Вони з'являються внаслідок туннелювання носіїв заряду з

однієї квазінейтральної області у іншу через глибокі центри у неоднорідностях збідненого шару. В якості таких неоднорідностей можуть виступати дислокації, скупчення точкових дефектів, кластери та локальні включення інших фаз.

В області струмів  $I > 1$  мкА на ВАХ, які були виміряні до обробки у повітрі, спостерігалися ділянки виду:

$$I_r = I_{r0} \exp \frac{qU}{nkT} \quad (15)$$

де  $I_{r0}$  – константа,  $n$  – коефіцієнт неідеальності. Для досліджених  $p - n$  переходів величина коефіцієнта ідеальності  $n$  становила 12 - 15.

Струми вигляду (15) пояснюють рекомбінацією носіїв заряду через глибокі центри в локальних звуженнях збідненого шару в об'ємі  $i$  (або) на поверхні. В цьому випадку електрони закидаються на глибокі центри туннельно-термічно, а дірки потрапляють на ці центри в результаті термічного закидання.

На Рис.4 крива 2 показує ВАХ прямого струму діоду на основі GaAs, яка була виміряна після сульфідної обробки поверхні тривалістю 20 с. при освітленні. Порівняння ВАХ прямого струму, виміряних до і після сульфідної обробки поверхні, показує, що така обробка зменшує струми виду (14) і (15). Зменшення прямих струмів можна пояснити зменшенням густини поверхневих станів за рахунок утворення зв'язків сірка-галій. Аналіз показує, що після обробки надлишкові струми зменшуються сильніше, ніж рекомбінаційні. Це можна пояснити наступним чином. Величина рекомбінаційного струму пропорційна числу глибоких центрів. Величина надлишкового струму пропорційна коефіцієнту захоплення носіїв заряду на глибокі центри, який експоненціально зменшується при зменшенні кількості таких центрів.

На Рис.5. представлено ВАХ зворотного струму діоду, виміряні на повітрі до (крива 1) і після сульфідної обробки на протязі 20 с (крива 2). Порівняння ВАХ зворотного струму, виміряних до і після сульфідної обробки, показує, що зворотні струми в предпробойной області після сульфидування також зменшуються.

Основними механізмами впливу поверхні на електричні характеристики р-n переходів є:

### 1. Зміни мікрорел'єфу поверхні ( шорсткість поверхні).

Дослідження поверхні пластин арсеніду галію на атомно-силовому мікроскопі, проведені в нашій лабораторії до і після сульфідної обробки, показали незначні збільшення шорсткості у однорідних частинах поверхні, появу нових неоднорідностей із великими значеннями шорсткості. Це повинно привести до збільшення прямих та зворотних струмів. Проте у нашому випадку прямі і зворотні струми зменшилися після сульфідної обробки в кілька разів. Отже, пояснити зменшення струмів за рахунок шорсткості не можливо.

### 2. Зменшення потенціального бар'єру для носіїв заряду на поверхні.

В цьому випадку прямі та зворотні струми після сульфідної обробки поверхні повинні зростати. У нас же після обробки тривалістю 20 с. спостерігалось зменшення струму. Отже, цей механізм впливу поверхні після сульфідної обробки для діодів на основі арсеніду галію не працює.

### 3. Зменшення густини поверхневих станів.

З літератури відомо, що халькогенідная пасивація поверхні арсеніду галію в десятки разів зменшує густину поверхневих станів. Це і є основною причиною зменшення прямих і зворотних струмів після сульфідної обробки. Зменшення енергії активації центрів поверхневої рекомбінації після сульфідної обробки свідчить про зникнення в першу чергу енергетично більш глибоких поверхневих центрів. Таким чином, після сульфідної обробки на поверхні переважають дрібніші центри, порівняно з вихідною поверхнею. Зменшення прямих і зворотних струмів

$p$  –  $n$ -переходів після сульфідної обробки можна пояснити видаленням природних оксидів і утворенням на поверхні зв'язків атомів сірки з атомами галію, що зменшує густину поверхневих станів.

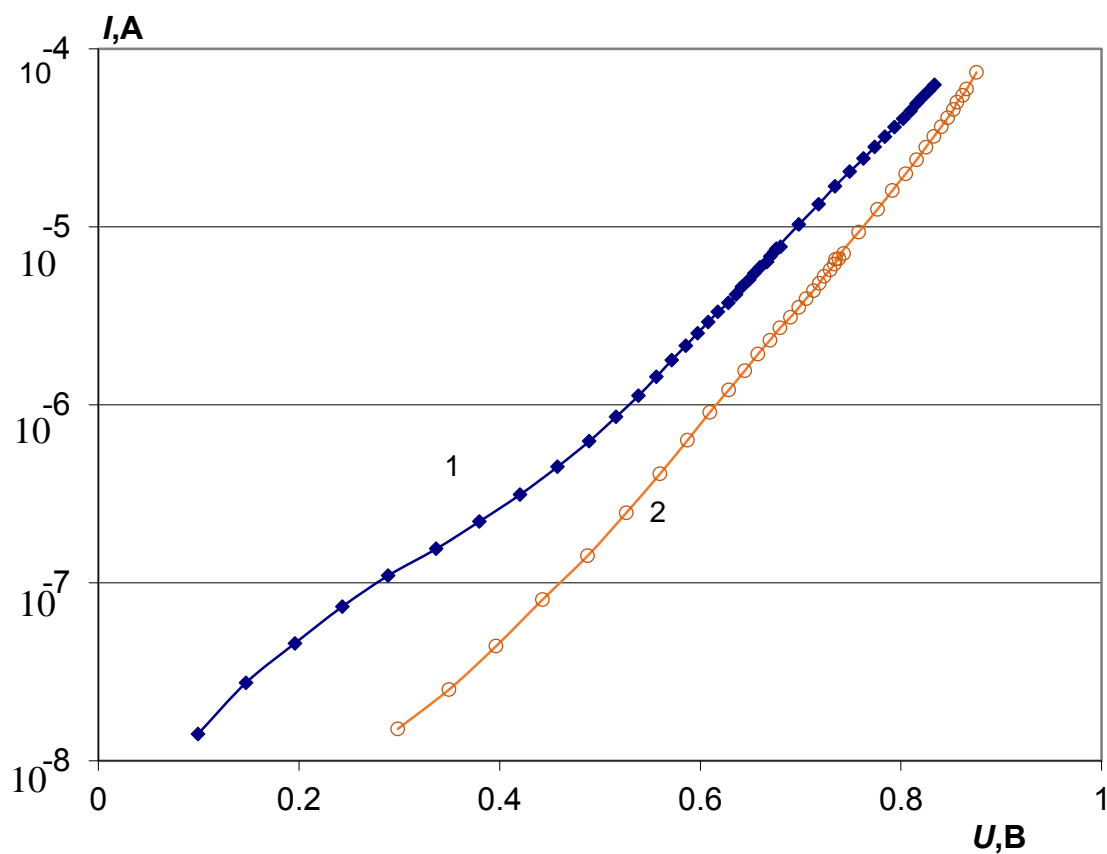
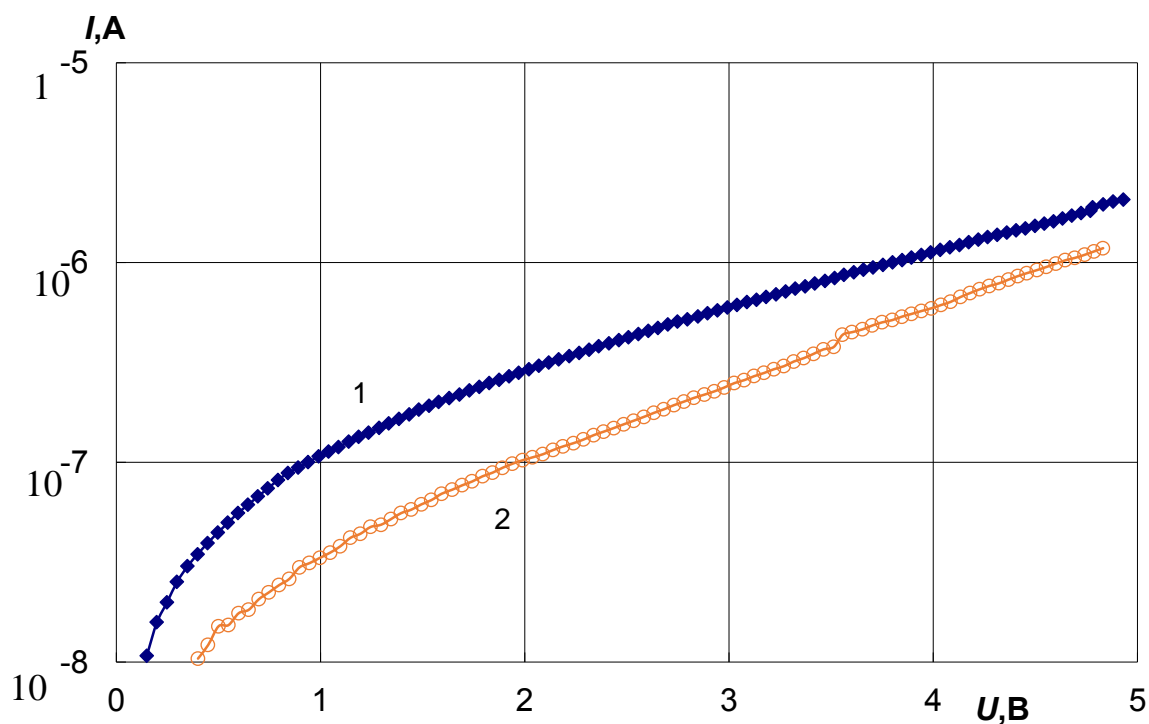


Рис.4 ВАХ прямого струму  $p$ - $n$  переходу на основі GaAs, виміряні у повітрі до (крива 1) і після (крива 2) сульфідної обробки при освітленні протягом 20 с.



*Рис.5 ВАХ зворотного струму р-п переходу №686 на основі GaAs, виміряні до (крива 1) і після (крива 2) сульфідної обробки протягом 20 с.*

Зменшення густини поверхневих станів відбувається на торцях діодів. Якби таке зменшення відбувалося б у самих квазінейтральних областях, то зростав би послідовний опір цих областей. Але такі процеси експериментально не спостерігалися. При високих рівнях інжекції прями струми до та після сульфідної обробки співпадали. Це означає незмінність послідовного опору квазінейтральних областей.

## ВИСНОВКИ

1. Халькогенідна пасивація поверхні дозволяє покращити характеристики напівпровідникових приладів на основі арсеніду галію за рахунок зменшення щільності поверхневих станів і зменшення швидкості поверхневої рекомбінації.
2. Халькогенідна пасивація проводиться у розчинах або у газових атмосферах, які містять сірку або селен. Наявні дослідження показують переваги сульфідної пасивації перед селенідною.
3. Сульфідна обробка р-п-переходів на основі *GaAs* тривалістю 20с при освітленні зменшує щільність поверхневих станів, що призводить при низьких рівнях інжекції до зменшення надлишкових і рекомбінаційних прямих струмів і зворотних струмів у предпробійній області.
4. Сульфідна обробка поверхні не змінювала вольт-амперні характеристики діодів на основі *GaAs* в області високих рівней інжекції, що є свідченням незмінності послідовного опору досліджених діодів.
5. Незмінність послідовного опору діодів на основі арсеніду галію до та після сульфідної обробки свідчить про зменшення густини поверхневих станів на торцях структур поблизу збідненого шару.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕ**

1. Gupta K. M. Advanced Semiconducting Materials and Devices / K. M. Gupta, N. Gupta. — Springer International Publishing Switzerland, 2016.- 645 с.
2. Sze S. M. Physics of Semiconductor Devices / S. M. Sze, Kwok K. Ng. — John Wiley & Sons, 2007. — 789 с.
3. Cheng. K. Y. III–V Compound Semiconductors and Devices / K. Y. Cheng. — Springer, 2020. — 225 с.
4. Евстропов. В. В. Ток, обусловленный рекомбинацией через многоуровневый центр в слое объемного заряда  $p-n$  структуры / В. В. Евстропов, К. В. Киселев, И. Л. Петрович, Б. В. Царенко // Физика и техника полупроводников. — 1984. — Т. 18 (10). — С. 1852 – 1856.
5. Птащенко А. А. Влияние туннельного захвата с испусканием фононов на примесную рекомбинацию носителей заряда в  $p-n$  переходах / А. А. Птащенко, Н. В. Мороз, Б. В. Цап // Украинский физический журнал. — 1984. — Т. 29 (4). — С. 575 – 581.
- 6.. Бессолов В.Н., Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  / М.В. Лебедев, В.Н. Бессолов // Физика и техника полупроводников. — 1998. — Т.32. - №14. — С. 45 – 94.
7. Лебедев М.В. Модификация атомной и электронной структуры поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  на границе с растворами

электролитов / Лебедев М.В. // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т.54. – вып.7. -С. 587 – 623.

8. Львова Т.В. Сульфидная пассивация подложек InAs(100) в растворах  $Na_2S$  / Львова Т.В., Седова И.В., Дунаевский М.С., Карпенко А.Н., Улин В.П., Иванов С.В., Берковиц В.Л. // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51. – вып. 6 – С.1055 – 1061.

9. Львова Т.В. Химическая пассивация подложек InSb (100) в водных растворах сульфида натрия /. Львова Т.В, Дунаевский М.С., Лебедев М.В., Шахмин А.Л., Седова И.В., Иванов С.В. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т.47. – вып. 5 – С. 710 – 716.

10. Маслеева Н. В. Вплив сульфідної модифікації поверхні на механізми проходження струмів у р – n переходах на основі  $GaAs$ ./ Н. В Маслеева, О.В. Богдан, С.В. Брітавській, Д.В. Тарасевич // Журнал фізичних досліджень. – 2021. – Т.25. - №3. – С. 3705 – 3709.