

Сульфідна пасивація поверхні поруватого фосфіду індію

Я.О. Сичікова*

Бердянський державний педагогічний університет, вул. Шмідта, 4, 71100 Бердянськ, Україна

(Получено 02.11.2016; опубліковано online 20.02.2017)

У роботі описується вплив хімічної обробки поверхні поруватого фосфіду індію в розчинах сульфідів на спектр фотолюмінесценції. Показано, що сульфидування призводить поверхню зразків до стану інертності по відношенню до кисню. Встановлено, що під час халькогенідної пасивації por-InP відбувається видалення шару окислу, замість нього формується тонка кристалічна плівка хімічно інертного матеріалу.

Ключевые слова: Поруватий фосфід індію, Пасивація, Халькогеніди, Фотолюмінесценція, Сульфідний розчин, Окисли.

DOI: 10.21272/jnep.9(1).01006

PACS numbers: 61.43Gt, 78.30Fs, 78.55m

1. ВСТУП

Поруваті напівпровідники привертають увагу завдяки властивості випромінювати у видимій частині спектру. Ця властивість дозволяє розглядати їх у якості дешевого та якісного матеріалу для створення різних приборів сучасної опти- та мікроелектроніки. Виникнення видимої люмінесценції у поруватих напівпровідниках пояснюється на основі різноманітних моделей. Найбільш широкое застосування отримала модель, що базується на розмірному квантуванні, яка пояснює появу люмінесценції переходами в нуль- та одновимірних нанокристалітах, а її деградацію – процесами, що виникають на поверхні напівпровідника. Як відомо, робочі характеристики оптикоелектронних напівпровідникових приладів залежать від кристалічної досконалості поверхневих шарів.

На відміну від кремнію та германію напівпровідникові з'єднання типу АЗВ5 мають меншу твердість та являються більш хімічно активними. З іншого боку, найчастіше використовуються саме поверхневі властивості напівпровідникових пластин. Особливого значення це набуває при створенні на поверхні напівпровідника нанорельєфу [1]. Різноманітні види обробок, в особливості фінішне травлення та обмивка, а також довготривалий контакт напівпровідника з повітрям сприяють утворенню гідроксидного шару товщиною від 0,5 до декількох десятків нанометрів [2]. Це призводить до хімічної неоднорідності поверхні і зумовлює подальші процеси взаємодії напівпровідника з оточуючим середовищем. Склад залишкового оксиду на поверхні пластин неоднорідний по глибині. Він залежить від природи та відношення компонентів травника. Окислення поверхні напівпровідника – наслідок дії повітря після травлення. Межа розділу кристал-оксид має значну дефектність. На межі розділу фосфіду індію з оксидами завжди присутні дефекти стехіометричного складу, що приймають участь у формуванні поверхневих електронних станів [3]. Крім станів, що розташовані на поверхні напівпровідника, з'являються поверхневі стани і всередині і на зовнішній поверхні оксидів.

Проблема пригнічення поверхневої рекомбінації

носіїв заряду була і залишається однією з основних при поліпшенні властивостей транзисторів, сонячних елементів, світлодіодів, для зменшення гранично малих розмірів елементів, для спостереження крайової фотолюмінесценції напівпровідників [4].

В роботі [5] запропоновано модель, що описує вплив розчину на електронні властивості сульфидованої поверхні напівпровідника АЗВ5, яка розглядає процес адсорбції сірки. Відповідно до моделі, щільність станів на сульфидованій поверхні зменшується при збільшенні глобальної жорсткості електронної оболонки сульфід-іонів. Показано, що жорсткість іона сірки тим більше, чим нижче його заряд і менше діелектрична проникність розчинника.

Авторами роботи [6] досліджено вплив рН середовища на характер процесу сульфидування поверхні монокристалів CdTe в розчинах системи $\text{Na}_2\text{S-NaOH-H}_2\text{O}$ за допомогою побудови діаграми Пурбе для даної системи. Показано, що хімічна взаємодія, яка б реально призводила до сульфидування поверхні напівпровідника, можлива тільки в лужному середовищі.

Існують і інші способи пасивації поверхні напівпровідників [7, 8], однак стабілізація властивостей поруватого фосфіду індію ще недостатньо досліджена.

В основу дослідження поставлено задачу визначення впливу хімічної обробки поверхні фосфіду індію в розчинах сульфідів на спектр фотолюмінесценції та отримання поруватого фосфіду індію зі стабільними властивостями, тобто пасивованого сіркою до стану інертності по відношенню до кисню.

2. ОПИС ОБ'ЄКТА І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Шари поруватого фосфіду індію виготовлювали електрохімічним травленням пластин сильнолегованих $n\text{-InP}$ (100) в 5 % розчині соляної кислоти при середній густині струму 50 мА/см² протягом 15 хв. Виготовлені структури промивалися дистильованою водою. Потім розколювалися так, щоб провести на одній структурі хімічну обробку. Це дозволило запобігти неоднаковості спектрів ФЛ, пов'язану з технікою виготовлення поруватих шарів та дослідити вплив на

* yanasuchikova@mail.ru

неї тільки обробок.

Перед проведенням хімічної обробки зразки витримували в робочому вакуумі при температурі 300 °С протягом 10-20 хв для видалення з поверхні нанокристалітів адсорбованих в процесі вирощування поруватого шару елементів та сполук.

Для характеристики електронних властивостей поверхні поруватого фосфіду індію використовувався метод фотолюмінесценції. Цей самий метод використовувався для визначення оптимальної тривалості обробки поверхні кристалів сульфідним розчином. Очевидно, що час обробки повинен бути достатнім для формування на поверхні сульфідного моношару. З іншого боку, час не повинен бути надто тривалим, оскільки на поверхні може сформуватися товстий шар, що складається з елементарної сірки, яка з'являється в розчинах сульфідів при контакті з повітрям.

3. ОПИС І АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

В ідеальному випадку поверхня або границя розділу являє собою бар'єр, що чітко розмежує внутрішні області пристрою або встановлює його зовнішні границі. Поверхня більшості напівпровідників АЗВ5 характеризується високою густиною поверхневих станів у забороненій зоні, що призводить до закріплення рівня Фермі, положення якого на поверхні практично не залежить від природи адсорбованих атомів [9]. Ця обставина негативно впливає на роботу багатьох мікрота оптоелектронних приладів, заважаючи у повній мірі розкрити високі потенціальні можливості цих напівпровідників. Для усунення небажаної дії поверхні на властивості пристроїв у технології активно розвивається напрям, що названо «пасивацією», у рамках якого розробляються різноманітні методи обробки поверхні, що пов'язані з нанесенням на неї покриттів. Технології пасивації поверхні напівпровідника повинні вирішити 3 задачі. По-перше, запобігти реакцію напівпровідника з атмосферою на протязі всього часу життя напівпровідникового приладу (хімічна пасивація). По-друге, усунути інтерфейсні стани із забороненої зони, а також попередити їх подальше утворення (електрична пасивація). По-третє, забезпечити достатній бар'єр, щоб електрони напівпровідника не «загубилися» в пасивуючому шарі.

Поверхня поруватих шарів фосфіду індію при звичайних умовах зберігання вкривається шаром окислу. Хімічний аналіз поверхні поруватого InP (спектри зняті в 4х точках – див. рис. 1) показав порушення стехіометрії вихідного кристалу. На поверхні зразка з'явилися атоми кисню і незначна частка атомів фтору (табл. 1). Це свідчить про створення так званих власних оксидів InP.

На рис. 3 зображено спектри ФЛ зразків поруватого фосфіду індію (1, 2 не оброблених сіркою та 3,4 – тих, що пройшли хакькогенідну пасивацію).

Отримані результати дають уявлення про час формування на поверхні por-InP тонкого пасивуючого покриття. Так, час обробки менший, ніж 5 хв не являється достатнім для утворення такого покриття, а зростання інтенсивності ФЛ на цьому відрізку часу частково пов'язане з видаленням окислу в лужному середовищі. З іншого боку, при тривалості обробки

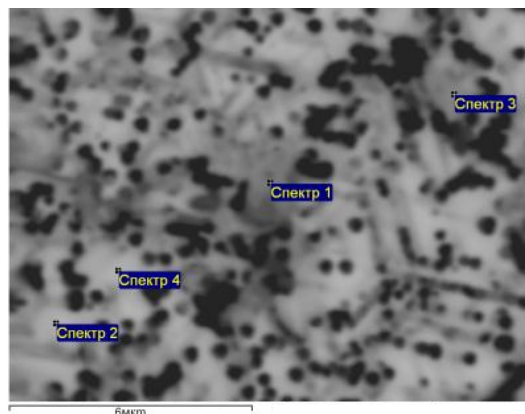


Рис. 1 – Поверхня поруватого InP

Таблиця 1 – Процентний склад елементів на поверхні поруватого $n\text{-InP}$, отриманий за допомогою методу EDAX

Компонент \ Спектр	O	P	In
Спектр 1	17.46	22.12	60.42
Спектр 2	2.76	22.36	74.88
Спектр 3	3.80	22.10	74.10
Спектр 4	3.80	22.10	74.10

При хімічній пасивації з поверхні напівпровідника видалається шар окислу, замість якого формується тонка кристалічна плівка хімічно інертного матеріалу (рис. 2). Така плівка може виконувати властивості надтонкого буферного шару та захищати поверхню напівпровідника від контакту з агресивними компонентами навколишнього середовища [10].

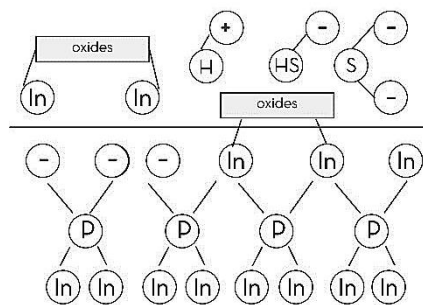


Рис. 2 – Схематичне зображення формування сульфідного пасивуючого шару на поверхні поруватого фосфіду індію: розрив зав'язків між атомами індію і фосфору, видалення окисного шару і дисоціація іонів HS^-

в розчині більш ніж 15 хв, спостерігається зменшення інтенсивності ФЛ. Це зумовлено, скоріш за все, появою нових каналів поверхневої рекомбінації, пов'язаних зі станами в сформованому товстому шарі елементарної сірки.

Логічно припустити, що максимальне збільшення інтенсивності ФЛ досягається за час, протягом якого на поверхні формується суцільний пасивуючий моношар. Тому можна вважати час 10-15 хв оптимальним часом обробки поверхні поруватого $n\text{-InP}$ (100) в розчині Na_2S .

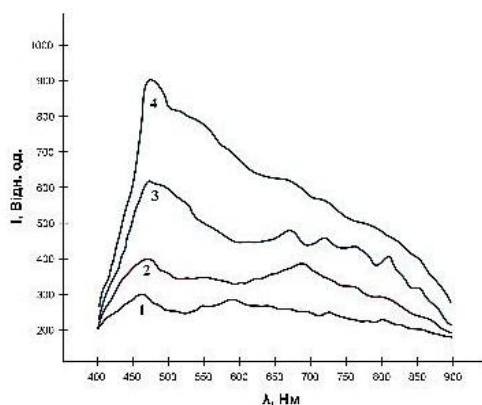


Рис. 3 – Спектри ФЛ зразків поруватого фосфіду індію: 1, 2 – не оброблені сіркою; 3,4 – тих, що пройшли пасивацію в розчині Na_2S

Обробка зразків поруватого фосфіду індію в сульфідах призводила до росту інтенсивності ФЛ та зменшенню її деградації. Збільшення інтенсивності ФЛ після обробок поверхні поруватого напівпровідника, очевидно, зумовлено зменшенням поверхневої безвипромінюючої рекомбінації. Відомо, що поверхня por-InP , виготовленою електрохімічним методом, вкрита гідратованою оксидною плівкою. Координаційно зв'язані молекули води на повністю гідратованій поверхні оксидної плівки блокують координаційно-ненасичені центри та зменшують швидкість рекомбінації через швидкі стани. Суттєвим недоліком такої поверхні є її деградація, що пов'язана з неоднорідністю гідратного покриття оксиду та механічними напруженнями, обумовленими сталими ґраток фосфіду індію та окислів. Обробка поверхні в суль-

фідах зменшує неоднорідності та напруги в оксидній плівці шляхом заміщення координаційно зв'язаних молекул води комплексами, що містять сірку. Це призводить до зменшення густини поверхневих станів та посиленню деградиційної стійкості фотолумінесценції поруватого фосфіду індію. Таким чином, халькогенідна пасивація (у даному випадку - модифікація атомами сірки) дозволяє здійснювати як хімічну, так і електричну пасивацію поверхні, тому являється багатообіцяючим методом в технології поруватих напівпровідників АЗВ5. Використання пасивації сіркою, з одного боку, дозволяє суттєво зменшити щільності поверхневих станів в забороненій зоні, знизити швидкість поверхневої рекомбінації і за рахунок цього вдосконалити характеристики приладів, з іншого – дозволяє суттєво загальмувати процеси окислення напівпровідникової поверхні в атмосфері.

4. ВИСНОВКИ

Проведений аналіз експериментальних результатів стосовно впливу обробки поруватих шарів фосфіду індію в розчині Na_2S свідчить про наступне:

- під час халькогенідної пасивації por-InP відбувається видалення шару окислу, замість нього формується тонка кристалічна плівка хімічно інертного матеріалу;
- оптимальний час для пасивації поруватого фосфіду індію у сульфідному розчині складає 10-15 хв;
- обробка зразків поруватого фосфіду індію в сульфідах призводить до росту інтенсивності ФЛ та зменшенню її деградації.

Sulfide Passivation of Indium Phosphide Porous Surfaces

Y.O. Suchikova

Berdiansk State Pedagogical University, 4, Schmidt st., 71100 Berdiansk, Ukraine

The paper describes the effect of the chemical treatment of porous indium phosphide in sulfide solutions on the photoluminescence spectrum. It was shown that the surface sulfiding samples leads to a state of inertia with respect to oxygen. It is found that the thin crystal film is formed of a chemically inert material during chalcogenide passivation por-InP removes oxide layer instead.

Keywords: Porous indium phosphide, Passivation, Chalcogenides, Photoluminescence, Sulfate solution, Oxides.

Сульфидная пассивация поверхности пористого фосфида индия

Я.А. Сычикова

Бердянский государственный педагогический университет, ул. Шмидта, 4, 71100 Бердянск, Украина

В работе описывается влияние химической обработки пористого фосфида индия в растворах сульфидов на спектр фотолуминесценции. Показано, что сульфидирование приводит поверхность образцов к состоянию инертности по отношению к кислороду. Установлено, что во время халькогенидной пассивации por-InP происходит удаление слоя окисла, вместо него формируется тонкая кристаллическая пленка химически инертного материала.

Ключові слова: Пористий фосфид индия, Пассивация, Халькогениды, Фотолуминесценция, Сульфатный раствор, Окислы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

1. Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *Functional Mater.* **17** No 4, 131 (2010).
2. V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, *Semiconductors* **32** No 11, 1141 (1998).
3. Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *J. Nano- Electron. Phys.* **2** No 4, 75 (2010).
4. S.S. Bolgov, E.G. Manoilov, E.B. Kaganovich, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies* **6** No 4, 1175 (2008).
5. V.N. Bessolov, Yu.V. Zhilyaev, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev, *Tech. Phys.* **43** No 8, 983 (1998).
6. A.G. Voloshchuk, E.M. Lukiyanchuk, *Phys. Chem. Solid. State* **5** No 4, 799 (2004).
7. J.P. Ziegler, J.M. Lundquist, J.C. Hemminger, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **7** No 2, 469 (1989).
8. Y. Nemirovsky, R. Goshen, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 813 (1980).
9. Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *Semiconductors*, **45** No 1, 121 (2011).
10. A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Clarendon Press: Oxford: 1986).