

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ХАЛЬКОГЕННОЙ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $A^{III}B^V$

Л.В. Фомина, С.А. Безносук, С.Е. Лебедеико, А.В. Привалов

Введение

Полупроводники типа $A^{III}B^V$ широко используются в производстве изделий приборостроения, вычислительных машин, элементов и устройств автоматики и прочих современных радиоэлектронных систем [1, 2]. Для обеспечения стабильности электрофизических параметров полупроводниковых приборов и интегральных схем необходимо совершенствование технологии создания контактов металл-полупроводник, являющихся базовыми элементами электронных устройств.

Полупроводниковые гетероструктуры, являющиеся основой интегральной СВЧ-электроники, состоят из полупроводниковых материалов, таких как GaAs, GaP, с различной шириной запрещенной зоны и различной толщиной функционального слоя: от атомных размеров до нескольких микрометров.

Работы по миниатюризации электронных и оптоэлектронных приборов и устройств привели к изучению гетероструктур с размерами 1-100 нм. Такие нанослои обладают необычными свойствами, которые нельзя понять и объяснить по аналогии со структурами микронных размеров. В них основную роль играют квантово-размерные эффекты, когда появляется резкая «квантовая» зависимость физических и электрохимических свойств от топологии, размерности и линейных размеров частиц вещества. Выход нанoeлектроники на квантово-размерные гетероструктуры барьеров предъявляет новые повышенные требования к свойствам материалов слоев.

Незаменимым элементом гетероструктур являются контакты металл-полупроводник. В современной микро и нанoeлектронике в качестве высокостабильных СВЧ диодов особый интерес представляют контакты металлов платиновой группы с полупроводниками типа $A^{III}B^V$. Эти материалы перспективны в разработке барьерных устройств, работающих в области высоких температур и гигагерцевых частот. При этом нанослои металлов играют роль не только проводников электронов, но и провод-

ников огромных потоков омического тепла. Платиновые металлы, обладая высокой химической стойкостью, электрической проводимостью и хорошими механическими свойствами находят широкое применение в современном приборостроении.

Проводимые в последнее десятилетие исследования показали, что особое значение имеет когерентность сопряжения решеток металла и полупроводника. Она задается последовательностью технологических стадий. Применяя обычное травление поверхности полупроводника в кислых водных растворах перед электроосаждением металла, не удастся избежать присутствия в переходном слое между металлом и полупроводником атомов кислорода в виде оксидных пленок различной толщины и состава [3-5]. Их присутствие отрицательно сказывается на электрофизических параметрах выпрямляющих контактов металл-полупроводник, особенно при повышенных температурах и длительном хранении в атмосфере воздуха. В настоящее время успешно разрабатывается халькогенная предварительная подготовка поверхности полупроводников при создании гетероструктур металл-полупроводник, позволяющая заместить атомы кислорода на атомы серы или селена [4]. В данной работе рассматриваются термодинамические аспекты процессов халькогенной пассивации поверхности полупроводников типа $A^{III}B^V$.

Расчёт термодинамических параметров халькогенной пассивации

Одним из перспективных технологических направлений является халькогенная пассивация поверхности полупроводника при формировании контактов металл-полупроводник [4, 6, 7]. В работах [8, 9] для создания контактов с барьером Шоттки нами использованы сульфидная, сульфитная и селенитная обработки поверхности арсенида галлия в водных растворах соответствующих солей перед электро-

осаждением металлов VIII группы. Эксперимент показал существенное увеличение стабильности электрофизических параметров барьеров на халькогенированной поверхности полупроводника при старении и термических нагрузках в сравнении с контактами, созданными с использованием кислотной обработки арсенида галлия. Данный факт, несомненно, обусловлен преобразованием структуры поверхностных слоёв полупроводниковой подложки (основы).

С точки зрения физической химии эти преобразования связаны с определенным набором протекающих химических реакций между полупроводником и используемыми в работе халькоген содержащими реагентами. В таблицах 1, 2 приведены результаты термодинамических расчётов, выполненных для стандартных условий, с использованием реакций сульфидирования и селенидирования арсенидов, приведенных в [4]. Отметим, что жирным шрифтом обозначена твердая фаза.

Таблица 1
Изменение энергии Гиббса реакций в системе полупроводник типа $A^{III}B^V$ – растворы халькогенидов

№	Уравнение реакции	ΔG°_{298} , кДж
1.	$2GaAs + 6HS^- + 6H_2O \rightarrow Ga_2S_3 + As_2S_3 + 6OH^- + 6H_2\uparrow$	-101
2.	$2GaAs + 6HSe^- + 6H_2O \rightarrow Ga_2Se_3 + As_2Se_3 + 6OH^- + 6H_2\uparrow$	-610
3.	$2InAs + 6HS^- + 6H_2O \rightarrow In_2S_3 + As_2S_3 + 6OH^- + 6H_2\uparrow$	25
4.	$2InAs + 6HSe^- + 6H_2O \rightarrow In_2Se_3 + As_2Se_3 + 6OH^- + 6H_2\uparrow$	-577
5.	$2GaP + 3HS^- + 8H_2O \rightarrow Ga_2S_3 + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + 8H_2\uparrow$	-670
6.	$2GaP + 3HSe^- + 8H_2O \rightarrow Ga_2Se_3 + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + 8H_2\uparrow$	-667
7.	$2InP + 3HS^- + 8H_2O \rightarrow In_2S_3 + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + 8H_2\uparrow$	-542
8.	$2InP + 3HSe^- + 8H_2O \rightarrow In_2Se_3 + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + 8H_2\uparrow$	-633

Согласно результатам термодинамического расчета (таблица 1) видно, что на свободной от окислов поверхности полупроводника вероятно образование халькогенидов элементов третьей и пятой групп (за исключением 3 реакции). К тому же, согласно литературным данным [4], эти реакции являются фотохимическими.

Реальная поверхность полупроводников типа $A^{III}B^V$ после стандартной подготовки с использованием травления в водных растворах всегда содержит окисные соединения элементов третьей группы. На поверхности арсенидов дополнительно присутствуют оксиды мышьяка и элементный мышьяк. Поверхность фосфидов не содержит элементного фосфора и оксидов фосфора, однако имеются следы фосфитов и фосфатов соответствующих элементов третьей группы [3, 4].

Обработка реальной поверхности полупроводника в растворах халькогенидов способствует протеканию обменных реакций между оксидами элементов третьей, пятой групп и халькогенид-ионами (таблица 2).

Таблица 2
Изменение энергии Гиббса реакций в системе реальная поверхность полупроводника типа $A^{III}B^V$ – растворы халькогенидов

№	Уравнение реакции	ΔG°_{298} , кДж
1.	$Ga_2O_3 + 3HS^- \rightarrow Ga_2S_3 + 3OH^-$	-21
2.	$Ga_2O_3 + 3HSe^- \rightarrow Ga_2Se_3 + 3OH^-$	-17
3.	$In_2O_3 + 3HS^- \rightarrow In_2S_3 + 3OH^-$	-15
4.	$In_2O_3 + 3HSe^- \rightarrow In_2Se_3 + 3OH^-$	-105
5.	$As_2O_3 + 3HS^- \rightarrow As_2S_3 + 3OH^-$	-81
6.	$As_2O_3 + 3HSe^- \rightarrow As_2Se_3 + 3OH^-$	-593
7.	$Ga_2O_3 + As_2O_3 + 6HS^- \rightarrow Ga_2S_3 + As_2S_3 + 6OH^-$	-102
8.	$Ga_2O_3 + As_2O_3 + 6HSe^- \rightarrow Ga_2Se_3 + As_2Se_3 + 6OH^-$	-610
9.	$In_2O_3 + As_2O_3 + 6HS^- \rightarrow In_2S_3 + As_2S_3 + 6OH^-$	-96
10.	$In_2O_3 + As_2O_3 + 6HSe^- \rightarrow In_2Se_3 + As_2Se_3 + 6OH^-$	-698

Протекание реакций, приведенных в таблицах 1 и 2, ведет к образованию на поверхности полупроводника связей атомов полупроводника с атомами серы или селена. Благодаря этому формируется более когерентная система, нежели полупроводник–оксид. Наличие на поверхности арсенидов элементного мышьяка является нежелательным фактором для построения совершенной по геометрическим и электрохимическим характеристикам контактирующих атомов поверхностной структуры: полупроводник–халькогенид. Для перевода элементного мышьяка в соединения со степенью окисления + 3, более растворимые в воде, можно использовать халькогенид-ионы (см.

**ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ХАЛЬКОГЕННОЙ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА A^{III}V**

таблицу 3). Процесс окисления элементарного мышьяка с помощью селенит иона более вероятен, чем при использовании сульфит иона. К тому же атомы селена по своим характеристикам ближе к атомам мышьяка, если учитывать замещение последних на атомы халькогена в анионной подрешётке полупроводника. Проведенный эксперимент [8, 9] показал большую стабильность параметров контактов металл–арсенид галлия *n*-типа, созданных на поверхности полупроводника, подвергнутой селенитной обработке, нежели сульфитной. Реакции 4, 5 (таблица 3), очевидно, могут протекать параллельно, если принять возможным переход мышьяка в высшую степень окисления.

Таблица 3
Изменение энергии Гиббса реакций в системе GaAs - растворы халькогенидов

№	Уравнение реакции	ΔG°_{298} , кДж
1.	$As_2O_3 + 3HSO_3^- \rightarrow 2As + 3HSO_4^-$	-112
2.	$4As + 3HSO_3^- + 6H_2O \rightarrow 4H_3AsO_3 + 3S + 3OH^-$	-27
3.	$2As + HSO_3^- + 3H_2O \rightarrow 2H_3AsO_3 + HS^-$	-29
4.	$2GaAs + 6HS^- + 6H_2O \rightarrow Ga_2S_3 + As_2S_3 + 6OH^- + 6H_2\uparrow$	-101
5.	$6GaAs + 7HSO_3^- + 6OH^- \rightarrow 6GaS + HS^- + 6HAsO_4^{2-} + 3H_2O$	-1094
1.	$As_2O_3 + 3HSeO_3^- \rightarrow 2As + 3HSeO_4^-$	454
2.	$4As + 3HSeO_3^- + 6H_2O \rightarrow 4H_3AsO_3 + 3Se + 3OH^-$	-376
3.	$2As + HSeO_3^- + 3H_2O \rightarrow 2H_3AsO_3 + HSe^-$	-112
4.	$2GaAs + 6HSe^- + 6H_2O \rightarrow Ga_2Se_3 + As_2Se_3 + 6OH^- + 6H_2\uparrow$	-610
5.	$6GaAs + 7HSeO_3^- + 6OH^- \rightarrow 6GaSe + HSe^- + 6HAsO_4^{2-} + 3H_2O$	-1669

В таблице 4 приведены результаты расчета изменения энергии Гиббса для возможных реакций (подобных реакции 5 в таблице 3) между свободной от окислов поверхностью полупроводников типа A^{III}V и растворами халькогенидов. Видно, что образование на поверхности полупроводников халькогенидов третьей группы весьма вероятно. Следовательно, использование растворов сульфита или селенита натрия на стадиях предварительной подготовки поверхности полупроводников перед электроосаждением металла должно способствовать образованию связей In-S, In-Se, Ga-S, Ga-Se.

Таблица 4
Изменение энергии Гиббса реакций в системе полупроводник типа A^{III}V - растворы халькогенидов

№	Уравнение реакции	ΔG°_{298} , кДж
1.	$6InAs + 7HSO_3^- + 6OH^- \rightarrow 6InS + HS^- + 6HAsO_4^{2-} + 3H_2O$	-740
2.	$6InP + 7HSO_3^- + 6OH^- \rightarrow 6InS + HS^- + 6HPO_4^{2-} + 3H_2O$	-2834
3.	$6GaP + 7HSO_3^- + 6OH^- \rightarrow 6GaS + HS^- + 6HPO_4^{2-} + 3H_2O$	-3193
1.	$6InAs + 7HSeO_3^- + 6OH^- \rightarrow 6InSe + HSe^- + 6HAsO_4^{2-} + 3H_2O$	-1501
2.	$6InP + 7HSeO_3^- + 6OH^- \rightarrow 6InSe + HSe^- + 6HPO_4^{2-} + 3H_2O$	-3596
3.	$6GaP + 7HSeO_3^- + 6OH^- \rightarrow 6GaSe + HSe^- + 6HPO_4^{2-} + 3H_2O$	-3768

Влияние термодинамических параметров на процессы халькогенной пассивации

В связи с тем, что реальная поверхность полупроводников типа A^{III}V всегда содержит окислы элементов третьей группы, реконструировать её без халькогенидной (сульфидной или селенидной) обработки не представляется возможным. Так как именно халькогенид-ионы способны перевести оксиды галлия и индия в соответствующие сульфиды или селениды. Поэтому, для формирования когерентной границы раздела металл–полупроводник с промежуточным слоем халькогенидов необходимо использовать сочетание халькогенидной и халькогенитной обработок поверхности полупроводника. Применив в работе [10], последовательную обработку поверхности арсенида галлия в растворе сульфида натрия, а затем – селенита натрия, мы повысили устойчивость электрофизических параметров контактов Ni-GaAs *n*-типа к действию атмосферы воздуха и повышенных температур за счёт большей идеальности приповерхностного слоя полупроводника.

Однако существует возможность минимизации толщины окисной плёнки (переведение её в растворимые соединения) при помощи растворов сильных кислот. Тогда на свободной от окислов поверхности полупроводников типа A^{III}V может быть эффективно использование только халькогенитных обработок. Из анализа реакций таблиц 3 и 4 видно, что одним из продуктов взаимодействия полупроводника с халькогенит-ионами может быть халькогенид-ион, который способен преобразовать не пол-

ностью удаленные с поверхности полупроводника оксидные плёнки в халькогенидные.

Так как реконструкция поверхности полупроводников связана, по литературным данным, с замещением в приповерхностных слоях решёток полупроводников элементов V группы на элементы VI группы, то, исходя из геометрических параметров атомов, для арсенидов в качестве замещающего элемента больше подходит селен, а для фосфидов – атомы серы. Поэтому технология предварительной подготовки поверхности арсенидов должна включать стадию обработки в селен содержащих растворах, а для фосфидов более желательно использовать растворы серу содержащих реагентов. Проведенные нами ранее эксперименты по созданию выпрямляющих контактов к арсениду галлия [8-10] подтверждают положительное влияние селенитной обработки поверхности полупроводника.

Ниже, в таблице 5, представлены электрофизические параметры контактов Ni-GaP *n*-типа в зависимости от варианта предварительной обработки полупроводника в водных растворах. Согласно литературным данным [3, 4], реальная поверхность фосфида галлия покрыта в основном оксидом галлия и не содержит элементный фосфор. При сульфидировании из растворов поверхностей (100), (111) фосфида галлия происходит формирование связей Ga-S. Связей серы с фосфором не наблюдается [3]. Расчёт параметров контактов (таблица 5) проводили в рамках теории термоэлектронной эмиссии [1, 11]. Постоянную Ричардсона принимали $40.8 \text{ A}/(\text{cm}^2 \text{ K}^2)$ [12].

Таблица 5

Электрофизические параметры контактов Ni – GaP *n*-типа ($n = (2-9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) от варианта обработки поверхности полупроводника

Обработка в растворе	Высота барьера, эВ	Коэффициент идеальности
0.1 M Na ₂ SeO ₃	1.00±0.02	1.19±0.07
0.1 M Na ₂ S	1.1±0.1	1.09±0.02
0.1 M HCl	1.08±0.10	1.2±0.3

В подтверждение известных фактов превосходства халькогенной пассивации поверхности полупроводников типа A^{III}B^V наши эксперименты показали преимущество при создании выпрямляющих контактов к фосфиду галлия водного раствора сульфида натрия перед кислотной обработкой поверхности полупроводника. Сленитная подготовка поверхности фос-

фида галлия так же уступает выдержке полупроводника в растворе Na₂S, но несколько превосходит выдержку в растворе кислоты. Работа по формированию выпрямляющих контактов Ni–GaP *n*-типа с параметрами, близкими к идеальным будет продолжена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стриха В.И., Бузанева Е.В., Радзиевский И.А. Полупроводниковые приборы с барьером Шоттки. – М.: Советское радио, 1974. – 248 с.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Мир, 1984. Кн. 1 – 456 с. Кн. 2 – 456 с.
3. Мокроусов Г.М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. – Томск: Изд-во ТГУ, 1990. – 230 с.
4. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. Халькогенная пассивация поверхности полупроводников A^{III}B^V // Физика и техника полупроводников. –1998. – Т. 32, – № 11. – С. 1281-1299.
5. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. – М.: Радио и связь, 1991. – 528 с.
6. Matukas J., Meskinis S., Smetona S. Low frequency noise in selenium passivated GaAs and InP Schottky contacts // *proc/ of 15th International Conference on Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations*, Ed. by C. Surya. - Hong Kong: The Hong Kong Polytechnic University. – 1999. - Н. 263-266.
7. Сумец М.П. Электронные процессы на гетерогранице Ga₂Se₃-GaAs, сформированные обработкой GaAs в парах селена. Автореф. ... кандидата физико-математических наук. Воронеж, 1999. – 25 с
8. Безносюк С.А., Фомина Л.В. Моделирование строения и электрофизических характеристик наноскопических границ разделов выпрямляющих контактов Ni/Ir – GaAs *n*-типа // Вестник ТГУ. Бюллетень оперативной научной информации. – 2003. – № 11. – С. 5-22.
9. Фомина Л.В. Физико-химические аспекты формирования нанослоевых контактов Ir – GaAs *n*-типа в условиях халькогенной пассивации поверхности полупроводника и электрохимического осаждения металла // Автореф. ... кандидата химических наук. Барнаул, 2003. – 24 с.
10. Фомина Л.В., Безносюк С.А., Бочкарёв А.Г., Лебедев С.Е., Сподарев В.М. Халькогенная обработка при формировании выпрямляющих контактов металл VIII группы – полупроводник типа A^{III}B^V // Известия АлтГУ – 2004. – №3(33). – С. 42–48.
11. Стриха В.И. Теоретические основы работы контакта металл-полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1974. – 264 с.
12. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. Учеб. пособие. Изд. 2-е, допол. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. – 162 с.