

ВПЛИВ РЕЖИМІВ СУЛЬФІДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НА МЕХАНІЗМ ПРОХОДЖЕННЯ СТРУМІВ У p - n -ПЕРЕХОДАХ НА ОСНОВІ GaAs

Н. В. Маслеєва¹, О. В. Богдан², Є. В. Бритавський¹, Д. В. Тарасевич², В. В. Шугарова³

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Пастера, 42, 65023, Одеса, Україна

² Одеська державна академія будівництва та архітектури, вул. Дідріхсона, 4, 65029, Одеса, Україна

³ Фізико-хімічний інститут захисту навколошнього середовища і людини МОН та НАН України,
бул. Преображенська, 3, 65082, Одеса, Україна

(Отримано 15 травня 2019 р.; в остаточному вигляді — 03 червня 2021 р.; прийнято до друку — 04 червня 2021 р.;
опубліковано онлайн — 10 серпня 2021 р.)

Досліджено вплив режимів сульфідної модифікації поверхні у водному розчині Na_2S на вольт-амперні характеристики p - n переходів на основі GaAs. Установлено, що короткотривала обробка зменшує прямі та обернені струми в передпробійній ділянці, що є результатом зменшення густини поверхневих станів межі розділу p - та n -ділянок. Збільшення тривалості обробки супроводжувалося зменшенням ефекту покращення ВАХ. На залежності величини зменшення струмів від тривалості сульфідної модифікації поверхні спостерігався максимум, після якого починалося зменшення змін струмів. Це можна пояснити зростанням густини поверхневих станів p - n -переходів унаслідок збільшення механічних напружень під час утворення на поверхні шару сульфіду галію за тривалої сульфідної обробки.

Ключові слова: p - n -перехід, атоми сірки, модифікація поверхні, прямий та обернений струми, поверхневі стані.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.25.3705>

I. ВСТУП

Арсенід галію — один із найбільш поширених напівпровідникових матеріалів сучасної електроніки. Світовою технологічною тенденцією є постійне зменшення фізичних розмірів електронних пристрій досягається за допомогою пасивації [1, 2]. Однією з перспективних методик у цьому напрямку є сульфідна модифікація поверхні [3, 4]. На відміну від інших видів пасивації поверхні GaAs така обробка поєднує як хімічну, так і електронну пасивацію. Її наслідком є повне або часткове видалення поверхневих оксидів, реконструкція поверхні та швидкість утворення пасивувального шару Ga_2S_3 [3–5].

Сульфідну модифікацію поверхні зазвичай проводять у водних або у спиртових розчинах різних сульфідних сполук [3–7]. При цьому швидкість пасивувального покриття експоненціально збільшується зі зменшенням величини діелектричної сталі розчинника, який використовується [3, 4, 8–10]. Змінити швидкість сульфідної модифікації поверхні можна як за рахунок вибору розчинника, так і за рахунок зміни його концентрації [11, 12]. При цьому зміна швидкості не впливає на загальну кількість хімічних зв'язків сірки з поверхневими атомами напівпровідника [3–5].

Сульфідна модифікація поверхні GaAs дозволяє зменшити густину поверхневих станів, знизити швидкість поверхневої рекомбінації, а також загальмувати швидкість утворення поверхневих оксидів [3–5]. Це приводить до суттєвого покращення характеристик

напівпровідниківих приладів на основі арсеніду галію. Зокрема, спостерігалося різке збільшення коефіцієнта підсилення струму в біполярних транзисторах на основі GaAs / AlGaAs, суттєве збільшення фоточутливості GaAs — гомоструктурних сонячних елементів, зменшення порогового струму гетеролазерів на основі GaAs / AlGaAs [3, 4]. Наявні експериментальні результати були отримані після сульфідної модифікації поверхні за різних умов. Відсутність досліджень впливу тривалості та умов проведення сульфідної модифікації поверхні на її ефективність зважує можливості використання цієї обробки для покращення характеристик GaAs та напівпровідникових приладів на його основі.

У роботі досліджено вплив тривалості сульфідної модифікації поверхні у водному розчині Na_2S на механізми проходження прямих та зворотних струмів у p - n переходах на основі GaAs.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для досліджень використано діоди на основі GaAs, отримані епітаксіальним нарощуванням GaAs (Si) на підкладку GaAs (Te). Концентрація телуру в підкладці не перевищувала $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрація кремнію у епітаксіальному шарі доходила до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для арсеніду галію кремній є амфотерною домішкою. Це дозволило створювати p - n переходи зміною температури епітаксії [13]. У дослідженіх структурах p - n -перехід був паралельним площині (100).

Вимірювали (ВАХ) прямі та зворотні струми p - n -перехідів на основі GaAs у повітрі до та після сульфідної модифікації з різною тривалістю.



Для підвищення можливості контролю змін ВАХ використано водний розчин сульфіду натрію, у якому швидкість утворення пасивувального покриття менша, ніж у спиртових розчинах [3–5, 10]. Додаткове сповільнення процесу сульфідної пасивації досягалось за рахунок зменшення концентрації сульфід-іонів у розчині. Представлені результати були отримані після модифікації поверхні атомами сірки в 30% водному розчині сульфіду натрію за освітлення сфокусованим світлом від лампи розжарювання. Після обробки діоди промивали в дистильованій воді та висушували в потоці повітря для видалення води з поверхні.

III. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

На рис. 1 зображені ВАХ прямого струму $p-n$ -переходу на основі GaAs, виміряні в повітрі до (крива 1) та після проведення сульфідної модифікації поверхні (крива 2) тривалістю 40 с.

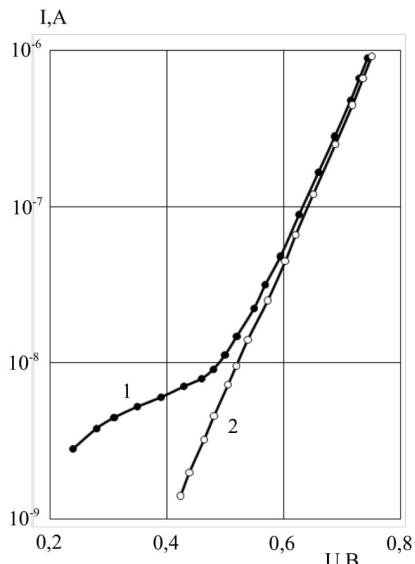


Рис. 1. ВАХ прямого струму $p-n$ -переходу на основі GaAs до (1) та після сульфідної модифікації поверхні (2) тривалістю 40 с

Fig. 1. I-V characteristic of the forward current of GaAs $p-n$ junction before (1) and after (2) the sulphide modification of the surface for 40 s

На ВАХ необрблених $p-n$ -переходів у ділянці прямих струмів $I < 10^{-8}$ А спостерігалися струми закороток, які пов'язують із поверхневими рекомбінаційними центрами [14].

У ділянці струмів $10^{-5} \text{ A} > I > 10^{-8} \text{ A}$ ВАХ діодів мали вигляд:

$$I_r = I_{r0} \exp\left(\frac{qU}{nkT}\right), \quad (1)$$

де I_{r0} — константа, q — заряд електрона, U — прикладена напруга, n — коефіцієнт неідеальності, k — стала Больцмана, T — температура в кельвінах.

Для всіх ВАХ за кімнатної температури величини коефіцієнтів неідеальності n становили 2.1–2.4 і зро-

стали зі зниженням температури. Струми виду (1), для яких $n > 2$, мають тунельно-рекомбінаційну природу й зумовлені рекомбінацією носіїв заряду в збідненному шарі та (або) на поверхні діодів [14–17].

Порівняння кривих 1 і 2 на рис. 1 показує, що після сульфідної модифікації поверхні прямі струми за низьких рівнів інжекції зменшуються. Такі перетворення ВАХ можна пояснити зменшенням густини поверхневих станів (ПС) межі розділу p -та n -ділянок унаслідок обробки, яке відбувається після видалення поверхневих оксидів та утворення зв'язків сірка-галій [3–5].

На рис. 2 показано ВАХ оберненого струму $p-n$ -переходу на основі GaAs, які були виміряні в повітрі до (крива 1) та після (крива 2) проведення сульфідної модифікації поверхні тривалістю 40 с. Порівняння кривих 1 і 2 показує, що обернені струми в передпробійній ділянці після сульфідної обробки також зменшуються. Зменшення обернених струмів після модифікації поверхні атомами сірки також можна пояснити зменшенням густини ПС $p-n$ -переходів.

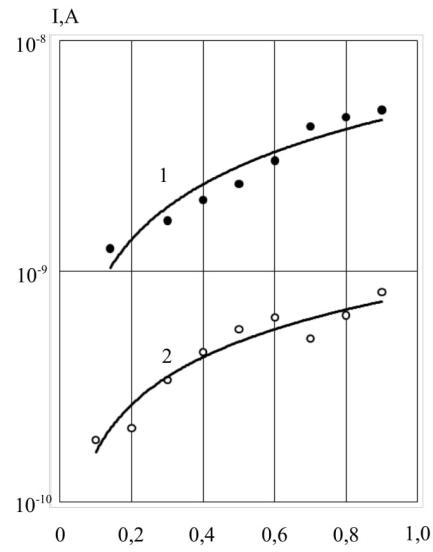


Рис. 2. ВАХ оберненого струму $p-n$ переходу на основі GaAs до (1) та після (2) сульфідної модифікації поверхні тривалістю 40 с

Fig. 2. I-V characteristic of the reverse current of $p-n$ junction based on GaAs before (1) and after (2) the sulphide modification of the surface for 40 s

Величину зменшення струму після сульфідної модифікації поверхні розраховували при фіксованій напрузі за формулою

$$\Delta I = I_1 - I_2, \quad (2)$$

де I_1 — початкова величина струму, I_2 — величина струму після обробки поверхні.

На рис. 3 показано залежність величини зменшення прямого струму ΔI за напруги $U = 0.3$ В від тривалості сульфідної модифікації поверхні $p-n$ -переходів на основі GaAs. Криву отримано після усереднення змін прямих струмів 5 зразків для кожного режиму обробки.

Залежність величини зменшення зворотного струму від тривалості сульфідної модифікації поверхні мала аналогічний вигляд.

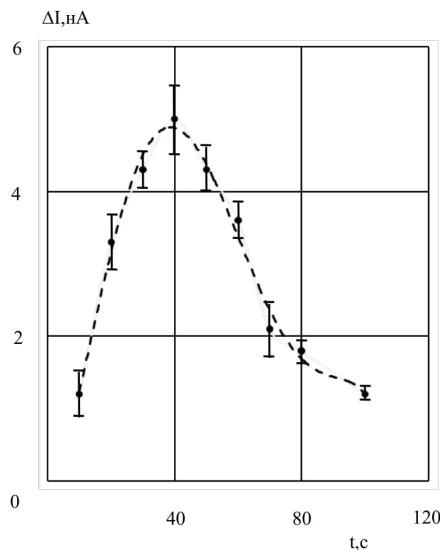


Рис. 3. Залежність величини зменшення прямого струму за напруги $U = 0,3$ В від тривалості сульфідної модифікації поверхні

Fig. 3. Dependence of the magnitude of the decrease in the forward current at a voltage of $U = 0.3$ V on the time of the sulphide modification of the surface

Аналіз змін прямих та зворотних струмів показав, що зі збільшенням тривалості обробки величини ΔI зростали, але довготривала обробка зменшувала ефект покращення ВАХ.

Для пояснення таких змін ΔI необхідно врахувати, що збільшення тривалості сульфідної модифікації поверхні приводить не тільки до повнішого видалення поверхневих оксидів, а й до утворення й суттєвого зростання товщини шару Ga_2S_3 [3–5, 8, 12], що супроводжується змінами спектра й густини ПС $p-n$ -переходів.

У $p-n$ -переходах зростання товщини діелектричного шару на поверхні може привести до збільшення послідовного опору квазінейтральних ділянок. На ВАХ прямого струму це повинно проявитися за високих рівнів інжекції, коли значна частина прикладеної прямої напруги починає спадати на послідовному опорі. Проведені дослідження показали, що за використаних тривалостей сульфідної модифікації поверхні величини послідовного опору $p-n$ -переходів на основі GaAs не змінювалися.

Зростання товщини діелектричного шару за сульфідної модифікації відбувається як на поверхнях, які є компланарними до епітаксіальної поверхні, так і на торцях. Незмінність величини послідовного опору означає, що основну роль у змінах струмів під час довготривалої обробки можуть відігравати процеси саме на торцевих поверхнях діодів. За малих тривалостей обробки внаслідок зменшення густини ПС межі розділу p -та n -ділянок загальний струм зменшується, що і спостерігалося експериментально. Зі збільшенням тривалості сульфідної модифікації товщина шару Ga_2S_3 суттєво зростає. Унаслідок неузгодженості параметрів кристалічних ґраток Ga_2S_3 та об'ємного GaAs зі збільшенням товщини шару Ga_2S_3 з'являються додаткові механічні напруження. Це приводить до збільшення густини ПС $p-n$ -переходів і буде супроводжуватиметься зростанням струмів закороток. Тому за збільшення тривалості сульфідної обробки поверхні подальше покращення ВАХ не відбуватиметься, що й спостерігалося на експерименті. Унаслідок цих процесів на залежностях величин зменшення прямих та обернених струмів від тривалості сульфідної модифікації поверхні спостерігався максимум, після якого починалося зменшення змін струмів.

IV. ВИСНОВКИ

Для покращення ВАХ $p-n$ -переходів на основі GaAs сульфідну модифікацію поверхні необхідно проводити з урахуванням дії двох процесів. Зменшення густини вихідних ПС $p-n$ -переходів після видалення шару поверхневих оксидів під час короткотривалої обробки приводить до зменшення прямих й обернених струмів у передпробійній ділянці. Збільшення густини нових ПС $p-n$ -переходів, які з'являються після тривалої обробки внаслідок появи механічних напружень під час утворення товстішого пасивувального шару Ga_2S_3 на торцевих поверхнях, зменшує ефект покращення ВАХ. Через такі зміни густини та складу ПС $p-n$ -переходів на залежностях величин зменшення прямих та обернених струмів від тривалості сульфідної модифікації поверхні спостерігається максимум. Наявність такого максимуму необхідно враховувати для оптимізації тривалості обробки, щоб досягнути найбільшого покращення ВАХ $p-n$ -переходів на основі GaAs.

- [1] С. С. Хлудков, О. П. Толбанов, М. Д. Вилисова, И. А. Прудаев, *Полупроводниковые приборы на основе арсенида галлия с глубокими примесными центрами* (Издат. дом Томского гос. ун-та, Томск, 2016).
- [2] Б. И. Бедный, Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Ло-

- бачевского. Сер. Физ. тверд. тела №1, 78 (2000).
- [3] M. V. Lebedev, Semiconductors **54**, 699 (2020); <https://doi.org/10.1134/S1063782620070064>.
- [4] V. N. Bessolov, M. V. Lebedev, Semiconductors **32**, 1141 (1998); <https://doi.org/10.1134/1.1187580>.

- [5] Л. О. Матвеєва, О. Ю. Колядіна, І. М. Матюк, О. М. Мішук, *Фіз. хім. тверд. тіла* **7**, 461 (2006).
- [6] M. V. Lebedev, V. V. Sherstnev, E. V. Kunitsyna, I. A. Andreev, Yu. P. Yakovlev, *Semiconductors* **45**, 526 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1063782611040142>.
- [7] R. W. Lambert *et al.*, *J. Light. Technol.* **24**, 956 (2006); <https://doi.org/10.1109/JLT.2005.861916>.
- [8] V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, M. V. Lebedev, D. R. T. Zahn, *Phys. Solid State* **41**, 793 (1999); <https://doi.org/10.1134/1.1130875>.
- [9] V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, M. V. Lebedev, Mater. Sci. Eng. B **44**, 376 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01816-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01816-8).
- [10] M. V. Lebedev, *Semiconductors* **35**, 1291 (2001); <https://doi.org/10.1134/1.1418074>.
- [11] В. Н. Бессолов, М. В. Лебедев, Т. В. Львова, Е. В. Новиков, *Фіз. тверд. тела* **34**, 1713 (1992).
- [12] V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, M. V. Lebedev, *Phys. Solid State* **39**, 54 (1997); <https://doi.org/10.1134/1.1129831>.
- [13] Л. М. Коган, *Полупроводниковые светоизлучающие диоды* (Энерграомиздат, Москва, 1983).
- [14] С. М. Зи, *Фізика полупроводниковых приборов* (Мир, Москва, 1984).
- [15] V. V. Evstropov *et al.*, *Semiconductors* **34**, 1305 (2000); <https://doi.org/10.1134/1.1325428>.
- [16] C. H. Henry, R. A. Logan, F. R. Merritt, *J. Appl. Phys.* **49**, 3530 (1978); <https://doi.org/10.1063/1.325265>.
- [17] A. A. Ptashchenko, F. A. Ptashchenko, *Proc. SPIE* **3182**, 152 (1997); <https://doi.org/10.1117/12.280420>.

THE INFLUENCE OF SULPHIDE SURFACE MODIFICATION REGIMES ON THE MECHANISM OF CURRENTS IN *p-n* JUNCTIONS BASED ON GaAs

N. V. Masleyeva¹, O. V. Bogdan², I. V. Brytavskyi¹, D. V. Tarasevich², V. V. Shugarova³

¹Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Experimental Physics,
42, Pasteur St., Odesa, UA-65023, Ukraine

²Odesa State Academy of Building and Architecture, 4, Didrikhson St., Odesa, UA-65029, Ukraine

³Physical-chemical Institute for Environment and Human Protection, Ministry of Education and Science, NAS of Ukraine,
3, Preobrazhenska St., Odesa, UA-65082, Ukraine

Sulphide modification of gallium arsenide involves both chemical and electronic passivation of the surface. It results in a complete or partial removal of surface oxides, the surface reconstruction and the formation of a passivating layer Ga_2S_3 . Such treatment decreases the density of surface states, reduces the speed of the surface recombination and slows down the speed of the surface oxides formation. It leads to a significant improvement in the characteristics of the semiconductor devices based on GaAs. The lack of studies on the duration and conditions of sulphide surface modification and its efficiency narrows possibilities for using this treatment to improve characteristics of GaAs as well as semiconductor devices based on it.

This work studied the influence of sulphide surface modification modes on the volt-ampere characteristics of *p-n* junctions based on GaAs which were obtained by epitaxial extension of GaAs(Si) on the substrate GaAs(Te). To increase the ability to control changes in the V–A characteristics, an aqueous solution of sodium sulphide was used, in which a passivating coating forms slower than in alcohol solutions. An additional slowdown of the sulphide passivation process was achieved by reducing the concentration of sulphide ions in the solution. The given results were obtained after the modification of the surface by sulphur atoms in a 30%-aqueous solution of sodium sulphide under illumination with focused light from an incandescent lamp.

It was found that a short-term treatment reduces direct and reverse currents in the pre-breakdown area, which is the result of a decrease in the density of surface states at the edge of the division of *p*- and *n*-areas. With an increase in the duration of the treatment, the effect of improving the V–A characteristics decreased. At some point of the treatment, the changes in the currents reached their peak and then started to decline. This can be explained by the increase in the density of surface states of the *p-n* junctions, which occurs with an increase in the thickness of the passivating layer of gallium sulphide during a long-term treatment. This process occurs both on the surfaces that are coplanar to the epitaxial one and at the edges. Since the values of the series resistance of the studied diodes during such treatments did not change, the main role in the changes of the currents during a long-term treatment was played by the processes at the edge surfaces of the diodes. Due to a mismatch between the parameters of the lattice Ga_2S_3 formed on the surface and large GaAs, additional mechanical tensions appear leading to an increase in the density of the surface states of the *p-n* junctions. This is accompanied by an increase in short-circuit currents. Therefore, with an increase in the duration of sulphide surface treatment, no further improvement of the V–A characteristics occurs. The fact that the changes in the currents reach their peak at a certain point during the sulphide modification of the surface and then start to decline must be taken into account to optimize the duration of the treatment in order to achieve the biggest improvement in the V–A characteristics of *p-n* junctions based on GaAs.

Key words: *p-n* junction, gallium arsenide, sulphur atoms, surface modification, surface oxide, aqueous solution of sodium sulphide, direct and reverse current, surface states, surface reconstruction, passivating layer of gallium sulphide.