

Формирование границ раздела полупроводник-серо-переходный металл

С.А. Безносюк¹, Л.В. Фомина²

¹Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

²Ангарский государственный технический университет (Ангарск, Россия)

Formation of interfaces between a semiconductor-sulfur-transition metal

S.A. Beznosyuk¹, L.V. Fomina²

¹Altai State University (Barnaul, Russia)

²Angarsk State Technical University (Angarsk, Russia)

Выполнены термодинамические расчеты при стандартных условиях химических реакций, протекающих при сульфидной пассивации поверхности элементарных полупроводников (Si, Ge), нитридов галлия, индия, алюминия (GaN, InN, AlN). Осуществление сульфидной пассивации нитрида алюминия, кремния и германия термодинамически вероятнее для неокисленной поверхности полупроводников, контактирующей с газовой фазой, содержащей серу или сероводород. Существует термодинамическая вероятность сульфидирования окисленной поверхности германия из газовой фазы. Сульфидирование нитридов галлия и индия самопроизвольно возможно из водных растворов сульфидов щелочных металлов. Сравнение кристаллохимических параметров атомов (ковалентные и атомные радиусы), типов симметрии возможных фазовых соединений на границах раздела полупроводник-сульфид-металл и полупроводник-оксид-металл показало, что для сульфидированной поверхности полупроводника имеется большее структурное соответствие, чем для окисленной поверхности полупроводника, контактирующего с переходным металлом. При замещении атомов кислорода на атомы серы в приграничном слое между переходным металлом и полупроводником наблюдается меньший скачок в величинах электроотрицательностей элементов, образующих границу раздела фаз. Формирование с помощью сульфидной пассивации поверхности полупроводника более совершенной и стабильной (по химическим и физическим свойствам) границы раздела фаз способствует созданию выпрямляющих контактов металл-полупроводник с улучшенными электрофизическими параметрами.

Ключевые слова: поверхность полупроводника, контакт металл-полупроводник, халькогенидная пассивация, термодинамический расчет, структурный тип, атомный радиус, электроотрицательность.

Thermodynamic calculations were carried out under standard conditions of chemical reactions occurring during the sulfide passivation of the surface of elementary semiconductors (Si, Ge), gallium, indium, aluminum (GaN, InN, AlN) nitrides. The sulphide passivation of aluminum, silicon and germanium nitride is thermodynamically more probable for the unoxidized surface of semiconductors that is in contact with a gas phase containing sulfur or hydrogen sulphide. There is a thermodynamic probability of sulfidation of the oxidized surface of germanium from the gas phase. The sulfidation of gallium and indium nitrides is spontaneously possible from aqueous solutions of alkali metal sulphides. A comparison of the crystal-chemical parameters of atoms (covalent and atomic radii), the types of symmetry of possible phase compounds at the semiconductor-sulfide-metal and semiconductor-oxide-metal interfaces, showed that the sulfide surface of the semiconductor has a greater structural correspondence than for the oxidized surface of a semiconductor in contact with transition metal. When oxygen atoms are replaced by sulfur atoms in the boundary layer between the transition metal and the semiconductor, a smaller jump in the electronegativity of the elements forming the interface is observed. The formation of a more perfect and stable (by chemical and physical properties) interface with the help of sulphide passivation of the semiconductor surface facilitates the creation of rectifying metal-semiconductor contacts with improved electrophysical parameters

Key words: semiconductor surface, metal-semiconductor contact, chalcogenide passivation, thermodynamic calculation, structural type, atomic radius, electronegativity.

Введение

Уникальные свойства различного типа наноструктур обуславливают возможности их практического применения в качестве функциональных элементов широкого круга устройств. В XXI в. размеры функциональных элементов в приборах микроэлектроники достигли 100 нм [1], проектные нормы для СБИС составляют 45–32 нм [2]. На основе последних достижений физики твердого тела, квантовой электроники, физической химии и технологии полупроводниковой электроники разрабатываются приборы и интегральные схемы для нового поколения сверхминиатюрных супербыстродействующих систем обработки информации. В СВЧ-электронике среди полупроводниковых материалов широко известны Si, GaAs, SiGe. Интересен алмаз как материал для СВЧ-применения. Перспективными физическими свойствами обладают нитриды III группы (прежде всего GaN), карбид кремния, ведутся разработки СВЧ-транзисторов на основе соединений InAs, AlSb, InSb [3].

Металлические проводящие слои широко используются в интегральных схемах как слои активных и пассивных элементов [4, 5]. Свойства гетероструктур металл-полупроводник, металл-окисел-полупроводник (МОП), металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) и приборов, их содержащих, определяются природой применяемых материалов и строением границ раздела фаз. Так, электрические и оптические свойства полупроводников существенно зависят от состояния поверхности и изменяются при различной ее обработке [6, 7]. Актуальной технологической задачей является совершенствование технологии создания выпрямляющих контактов металл-полупроводник (М/П) с униполярной проводимостью [7–9]. Этому способствует знание физико-химической природы процессов, протекающих при формировании и эксплуатации таких структур.

Факторы, влияющие на свойства структур металл-полупроводник

Исследования в области изучения контактов М/П указывают на определяющую роль межфазной границы в формировании поверхностно-барьерных структур [8, 10–13]. Главная роль при этом отводится поверхности полупроводника. В реальных условиях свойства поверхности полупроводника определяются так называемыми поверхностными состояниями, вызванными различными причинами: ненасыщенными валентностями поверхностных атомов кристалла, структурными дефектами, связанными с обработкой и ростом кристалла, наличием на поверхности чужеродных адсорбированных атомов [14, 15] и отрицательно влияющими на полупроводниковые приборы [16]. Устранить нежелательное воздействие поверхности полупроводника на свойства приборов можно введением в технологию этапа ее пассивации [13].

Халькогенидная пассивация (модификация атомами серы или селена) [12, 13, 17–21] позволяет осуществлять химическую и электронную пассивацию поверхности и является эффективным методом в технологии полупроводников $A^{III}B^V$. Ее использование позволяет улучшить характеристики различных приборов за счет существенного уменьшения плотности поверхностных состояний, концентрации ловушек [17, 21] и снижения скорости поверхностной рекомбинации, существенно замедлить процессы окисления полупроводниковой поверхности в воздушной атмосфере.

Положительный эффект халькогенирования связывают с формированием пассивирующего покрытия на полупроводнике, условно реализующегося в два этапа: 1) удаление с поверхности окисного слоя; 2) взаимодействие с элементами полупроводника [13].

После сульфидирования на поверхности присутствует смесь сульфидов и оксосульфидов. Источником энергии для данной фотоэлектрохимической реакции может служить поглощение света с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника. Уменьшение коэффициентов идеальности контактов М/П при сульфидной обработке, например арсенида галлия, авторы [13, 18–21] объясняют возникновением связей S–S; S–Ga; S–As. Их наличие подтверждают данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и дифракции медленных электронов. Толщина сульфидного покрытия, оцениваемая из спектров РФЭС, составляла 0,5–2,0 монослоя [13].

Исследования процесса халькогенидной пассивации полупроводников и полупроводниковых приборов [13] выявили: возрастание интенсивности фотолюминесценции полупроводников и фоточувствительности диодов Шоттки и солнечных элементов; увеличение обнаружительной способности фотоприемников ИК-излучения; появление зависимости высоты барьера Шоттки от работы выхода электрона из металла; улучшение характеристик биполярного и полевого транзисторов; уменьшение токов утечки в структурах М/П; повышение термической стабильности границы полупроводник-диэлектрик; увеличение срока службы и порога катастрофической оптической деградации полупроводниковых лазеров.

Термодинамические расчеты реакций с участием полупроводников

Оценить возможность протекания тех или иных химических превращений позволяет химическая термодинамика. Ранее нами были проведены термодинамические расчеты возможных реакций между халькогенсодержащим компонентом и арсенидами, антимонидами, фосфидами галлия и индия в водных растворах [22]. Цель данной работы — термодинамический расчет реакций нитридов элементов IIIa группы, кремния, германия, контактирующих

Таблица 1

Результаты расчета термодинамических потенциалов реакций нитрида алюминия

№	Уравнение реакции	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}
		кДж/(на моль AlN)	
1	$4\text{AlN} + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$	-95,4	-155
1a	$2\text{AlN} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$	-72	-146,5
2	$\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$	-145	-
3	$2\text{AlN} + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow = \text{Al}_2\text{S}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow$	-46	-
4	$4\text{AlN} + 3\text{S}_2\uparrow = 2\text{Al}_2\text{S}_3 + 2\text{N}_2\uparrow$	-138	-

Таблица 2

Результаты расчета термодинамических потенциалов реакций нитридов галлия и индия

№	Уравнение реакции	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}
		кДж/(на моль оксида или сульфида)	
1.1	$2\text{GaN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$	-32	-146
1.2	$2\text{GaN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow$	-124	-152
1.3	$4\text{GaN} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$	-156	-162
1.4	$2\text{GaN} + 3\text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{S}_3 + 3\text{OH}^- + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$	-139	-144
1.5	$2\text{GaN} + 3\text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{S}_3 + 3\text{OH}^- + 2\text{NH}_3\uparrow$	-231	-177
1.6	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{HS}^- \rightarrow \text{Ga}_2\text{S}_3 + 3\text{OH}^-$	-106	-13
2.1	$2\text{InN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{In}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$	-25	-101
2.2	$4\text{InN} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{In}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$	-141	-234
2.3	$2\text{InN} + 3\text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{In}_2\text{S}_3 + 3\text{OH}^- + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$	-157	-197
2.4	$\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{HS}^- \rightarrow \text{In}_2\text{S}_3 + 3\text{OH}^-$	-133	-99

с водой, свободной от кислорода, раствором сульфида щелочного металла, элементарной серой и газовой фазой, содержащей серу или сероводород. В таблицах 1–3 жирный шрифт обозначает твердое состояние. Термодинамические потенциалы реакций рассчитывали по справочным данным о фазовых соединениях [23, 24].

Согласно результатам расчета (табл. 1, 2), на свободной от оксидов поверхности GaN, InN вполне вероятно образование халькогенидов элементов третьей группы. Реальная поверхность полупроводников типа A^{III}B^V после стандартной подготовки с использованием травления в водных растворах всегда содержит окисные соединения элементов IIIa группы [10, 13]. На поверхности нитридов также присутствуют оксиды металлов третьей группы и отсутствуют какие-либо соединения азота (кроме самого полупроводникового нитрида). Обработка реальной (окисленной) поверхности полупроводника в растворах халькогенидов способствует протеканию обменных реакций между оксидами элементов IIIa группы и халькогенид-ионами. Нитрид алюминия иначе вступает в реакции сульфидной пассивации. Халькогениды алюминия в отличие от халькогенидов галлия и индия неустойчивы в водных растворах и подвергаются полному гидролизу. Поэтому халькогенирование поверхности AlN следует проводить из газовой фазы.

Сульфидирование окисленной поверхности кремния как из раствора, так и из газовой фазы относится к термодинамически запрещенным реакциям (табл. 3). Это связано с высокой термодинамической устойчивостью SiO₂. Образование связей Si–S возможно при непосредственном контакте кремния и сероводорода (или серы). Термодинамика сульфидирования чистой и окисленной поверхности германия из раствора и газа характеризуется меньшими по абсолютной величине значениями термодинамических потенциалов в сравнении с аналогичными процессами для кремния. Однако существует вероятность образования связей Ge–S при сульфидировании из газа не только чистой поверхности германия, но и окисленной.

Кристаллические структуры AlN, GaN, InN относятся к гексагональной сингонии. Сульфиды типа A₂S₃, образование которых возможно при сульфидировании поверхности полупроводников, относятся к гексагональной или кубической сингониям (табл. 4). В то время как оксиды алюминия и галлия характеризуются строением более низкой симметрии. Для сульфида индия и его оксида типы кристаллических решеток принадлежат к кубической сингонии. Образование связей Al–S, Ga–S, In–S, Ge–S, Si–S на границе раздела М/П вместо связей Al–O, Ga–O, In–O, Ge–O, Si–O будет способствовать более плавным изменениям атомных радиусов, электроотрицательности атомов контактирующих фаз (табл. 5).

Формирование границ раздела полупроводник-сера-переходный металл

Таблица 3

Результаты расчета термодинамических потенциалов реакций кремния и германия

№	Уравнение реакции	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°
		кДж/(на моль оксида или сульфида)	
1.1	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$	-338	-381
1.2	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{S} \uparrow = \text{SiS}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$	-151	-92
1.3	$\text{Si} + 2\text{S} = \text{SiS}_2$	-192	-159
1.3a	$\text{SiS} + \text{S} = \text{SiS}_2$	-289	-177
1.4	$\text{Si} + 2\text{HS}^- = \text{SiS}_2 + \text{H}_2 \uparrow$	-157	-183
1.5	$\text{SiO}_2 + 2\text{HS}^- = \text{SiS}_2 + 2\text{OH}^-$	293	358
1.5a	$\text{SiO}_2 + 2\text{HS}^- = \text{SiS} + \text{S} + 2\text{OH}^-$	527	536
1.6	$2\text{SiO}_2 + 3\text{S}_2 \uparrow = 2\text{SiS}_2 + 2\text{SO}_2 \uparrow$	226	276
1.7	$\text{SiS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \uparrow$	-187	-290
2.1	$\text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$	-32	-57
2.2	$\text{Ge} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{GeS}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$	-53	-
2.3	$\text{Ge} + 2\text{S} = \text{GeS}_2$	-158	-
2.4	$\text{Ge} + 2\text{HS}^- = \text{GeS}_2 + \text{H}_2 \uparrow$	-123	-
2.5	$\text{GeO}_2 + 2\text{HS}^- = \text{GeS}_2 + 2\text{OH}^-$	-6	-
2.5a	$\text{GeO}_2 + 2\text{HS}^- = \text{GeS} + \text{S} + 2\text{OH}^-$	91	101
2.6	$2\text{GeO}_2 + 3\text{S}_2 \uparrow = 2\text{GeS}_2 + 2\text{SO}_2 \uparrow$	-60	-
2.7	$\text{GeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \uparrow$	99	-

Таблица 4

Физико-химические свойства полупроводников [25, 26]

Соединение	Сингония	ΔE (20 °C), эВ*	Соединение	Сингония	ΔE (20 °C), эВ*
AlN	гексаг.	5,88	GaS	гексаг.	2,5-3,06
GaN	гексаг.	3,39	InS	ромбоэдр.	1,8-1,9
InN	гексаг.	1,95; 2,1	GeS	ортороб.	1,65
Si	куб.	1,12	Al ₂ O ₃	тригон.	2,5
Ge	куб.	0,72	Ga ₂ O ₃	тригон.	-
Al ₂ S ₃	гексаг.	4,1	In ₂ O ₃	куб.	3,54
Ga ₂ S ₃	гексаг.	2,7-2,84	SiO ₂	гексаг.	-
In ₂ S ₃	куб.	1,1-2,4	GeO ₂	тригон.	5,5

* ΔE — ширина запрещенной зоны

Таблица 5

Кристаллохимические и электрохимические параметры атомов [25]

Элемент	Si	Ge	Al	Ga	In	N	S	O	Ni	Rh	Ir
Атомный радиус, Å	1,34	1,39	1,43	1,39	1,66	0,71	1,27	-	1,24	1,34	1,36
Электроотрицательность	1,9	2,0	1,5	1,6	1,7	3,0	2,5	3,5	1,8	2,2	2,2

Заключение

Электрофизические параметры полупроводниковых электронных устройств, стабильность их работы во многом определяются свойствами гетерограницы между металлом и полупроводником, являющейся неотъемлемой частью таких приборов. Халькогенидная пассивация полупроводников и полупроводниковых приборов — эффективный способ модернизации поверхности полупроводникового материала как с химической, так и с физической точек

зрения. Осуществление пассивации полупроводников из растворов является более доступным технологическим процессом, чем пассивация из газовой фазы, требующая предварительной подготовки поверхности полупроводника с целью удаления оксидного слоя (нагрев в вакууме до 550 °C, отжиг пластин в атмосфере водорода). Но пассивация из раствора связана с его многокомпонентностью и с возможностью контакта пассивированной поверхности с воздушной атмосферой.

Выполненные в работе термодинамические расчеты для окисленной и свободной от оксидов поверхностей GaN, InN теоретически обосновывают направление реакций, протекающих в водной среде при сульфидной обработке этих полупроводников. Водные растворы сульфидов не позволят с термодинамической точки зрения получить сульфидное покрытие для AlN и Si (реакц. 2, табл. 1 и реакц. 1.7, табл. 3). Из-за нехватки данных для оксидов и сульфидов германия не удалось рассчитать изменение энергии

Гиббса некоторых реакций. По величинам изменения энтальпии реакций с участием соединений германия предпочтение при его обработке также следует отдать сере или сероводороду.

С точки зрения структурного и геометрического соответствия на границе раздела металлы VIII группы — сульфиды элементов IIIa — нитриды элементов IIIa сульфидная пассивация должна способствовать формированию более совершенной границы раздела выпрямляющего контакта М/П.

Библиографический список

1. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И., Павлова Е.П. и др. Формирование эпитаксиальных пленок CoSi_2 на монокристаллическом кремнии : тезисы докладов международной конференции HighMatTech-2007/ под ред. В.В. Скорохода. — Киев, 2007.
2. Анализ быстродействия нанометровых сложнофункциональных блоков на основе интервального моделирования // Известия вузов. Электроника. — 2012. — № 4 (96).
3. Кузнецов Е.В., Шемякин А.В. Мощные СВЧ LDMOS-транзисторы для беспроводных технологий передачи данных // Известия вузов. Электроника. — 2009. — № 6 (80).
4. Гаврилов С.А., Громов Д.Г., Жигальский Г.П. и др. Исследование шума вида $1/f$ в наноразмерных пленках золота // Известия вузов. Электроника. — 2009. — № 6 (80).
5. Агеев О.А. Термодинамический анализ твердофазных взаимодействий в контактах Ni/SiC // Известия вузов. Электроника. — 2005. — № 1.
6. Николлиан Э., Синха А. Влияние поверхностных реакций на электрические характеристики контакта металл-полупроводник // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / под ред. Дж. Поута. — М., 1983.
7. Гаман В.И. Физика полупроводниковых приборов. — М., 2000.
8. Шур М. Современные приборы на основе арсенида галлия. — М., 1991.
9. Минаев В.В., Уздовский В.В., Сондаевский Р.В. и др. Исследование спектральных характеристик фотоприемников с барьером Шоттки на основе p-Si-Au // Известия вузов. Электроника. — 2005. — № 1.
10. Мокроусов Г.М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. — Томск, 1990.
11. Пихтин А.Н., Тарасов С.А., Kloth В. Новое значение высоты потенциального барьера Ag-n-GaP // Письма в ЖТФ. — 2002. — Т. 28. — № 20.
12. 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, 1999.
13. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников A^3B^5 // Физика и техника полупроводников. — 1998. — Т. 32. — № 11.
14. Батенков В.А. Исследование электрохимических свойств арсенида галлия и германия и состояния их поверхности : дисс. ... канд. хим. наук. — Томск, 1969.
15. Кеслер В.Г., Ковчавцев А.П., Гузев А.А. и др. Анодное окисление арсенида индия в кислородной плазме тлеющего разряда // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2010. — Т. 7. — № 4.
16. Свердлова А.М. Поверхностные явления в полупроводниках. — Саратов, 1985.
17. Венгер Е.Ф. и др. Электронные свойства реальной и сульфидированной поверхности арсенида галлия // Физика и техника полупроводников. — 1995. — № 2.
18. Ботнарюк В.М., Жилиев Ю.В., Коненкова Е.В. Сульфидная пассивация силовых GaAs-диодов // Физика и техника полупроводников. — 1999. — Т. 33. — № 6.
19. Сумец М.П. Электронные процессы на гетерогранице Ga_2Se_3 -GaAs, сформированные обработкой GaAs в парах селена : автореф. ... канд. физ.-мат. наук. — Воронеж, 1999.
20. Бессолов В.Н., Жилиев Ю.В., Заварин Е.Е. и др. Нанорельеф поверхности: влияние сульфидной обработки // Физика и техника полупроводников. — 2000. — Т. 34. — № 11.
21. Антюшкин В.Ф., Буданов А.В., Кухаренко Д.С. и др. Кинетика начальной стадии халькогенидной пассивации полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ // Физика и техника полупроводников. — 2003. — Т. 37. — № 11.
22. Фомина Л.В., Безносюк С.А., Лебедев С.Е. и др. Термодинамика процесса халькогенидной пассивации поверхности полупроводников типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ // Ползуновский вестник. — 2005. — № 4.
23. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических веществ. — М., 1968.
24. Свойства неорганических соединений. Справочник / под ред. А.И. Ефимова. — Л., 1983.
25. Справочник химика. В 6 т. Т. 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника / под ред. Б.Н. Никольского. — М., 1963.
26. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М., 1991.