

него Востока. Тез. докл. VII конф. – Новосибирск, 2004. – С. 365.

9. Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. Синтез и кристаллическая структура моногидрата гексаизоцианатохромата (III) 2-аминопиридиния // Журн. неорганической химии. 2002. – Т. 47. № 2. – С. 271-277.

10. Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. Синтез и кристаллическая структура комплекса гекса(изоцианато)хромата (III) гидро-бис(N-оксид пиридина) // Координац. химия. 2002. – Т. 28. № 7. – С. 510-515.

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫПРЯМЛЯЮЩИХ КОНТАКТОВ МЕТАЛЛ – ПОЛУПРОВОДНИК ТИПА $A^{III}B^V$ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ НАНОСЛОЕМ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

С.А. Безносок, С.Е. Лебеденко, С.М. Сподарев, А.В. Привалов, Л.В. Фомина

Исследовано влияние промежуточного нанослоя халькогенидов на рост стойких к деградации диодных контактов металл-полупроводник $A^{III}B^V$. Сделана оценка кристаллохимических и термодинамических параметров исследуемых процессов.

ВВЕДЕНИЕ

Наблюдаемые в последние десятилетия впечатляющие достижения вычислительной техники, информатики, радиоэлектроники базируются на успехах микроэлектроники, которая формирует элементную базу всех современных средств приёма, передачи и обработки информации, автоматизированных систем управления. Руководствуясь революционными технологическими принципами, совершенствуя методы синтеза, микроэлектроника расширяет области применения новых материалов для создания приборных структур.

Диапазон характеристических размеров полупроводниковых структур 100 – 10 нм является перспективным в современной микроэлектронике [1]. Создание структур размерами 1000 – 100 нм требует определённых технологических решений, формирование же структур с линейными размерами меньше 100 нм базируется на иных физических законах, а именно, на законах квантовой механики и химии.

Для обеспечения стабильности электрофизических параметров полупроводниковых приборов и интегральных схем необходимо совершенствование технологии создания контактов металл – полупроводник, являющихся базовыми элементами электронных устройств. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что важную роль в создании барьерных гетероструктур металл – полупроводник играет наноскопиче-

ское слоёвое строение границы раздела контактирующих материалов, которое задаётся последовательностью технологических стадий, формирующих приграничную область.

ХАЛЬКОГЕНИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Одним из перспективных направлений модификации поверхностных слоёв полупроводников является халькогенидная пассивация [2-4]. В качестве реагентов применяются пары серы и селена, водные растворы соответствующих солей, органические халькогенсодержащие вещества. Результатом халькогенидной пассивации является преобразование оксидной поверхностной плёнки в слой халькогенидов элементов третьей и пятой групп в случае арсенидов, а в случае фосфидов – халькогенидов третьей группы, так как связи P–S на поверхности полупроводников не зафиксированы. Замещение атомов кислорода на атомы халькогена происходит в одной – двух поверхностных элементарных ячейках полупроводника. Толщина сформированного слоя халькогенидов составляет 0.7 – 1.5 нм согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [2]. Как правило, после халькогенирования на поверхности полупроводника присутствует смесь различных халькогенидов. Халькогениды $A_2^{III}B_3^{VI}$ характеризуются большим числом полиморфных модификаций; для них реализуются и решётка сфалерита, и гексагональная вюрци-

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫПРЯМЛЯЮЩИХ КОНТАКТОВ МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК ТИПА A^{III}V^V С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ НАНОСЛОЕМ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

топодобная структура, и моноклинная [5, 6]. Для Ga₂S₃ и Ga₂Se₃ по данным [5] известны решётки цинковой обманки (таблица 1). Халькогениды GaS, GaSe проявляют гексагональную слоистую структуру.

Таблица 1

Кристаллографические параметры веществ [5]			
Соединение	Система	Параметры, Å	Межатомное расстояние Ga-Ga, Å
GaAs	куб.	5,646	3,992
GaP	куб.	5,447	3,852
GaS	гекс.	3,578; 15,47	3,578
α-Ga ₂ S ₃	куб.	5,17	3,656
GaSe	гекс.	3,73; 15,88	3,73
Ga ₂ Se ₃	куб.	5,418	3,831

Следовательно, при формировании на поверхности арсенида или фосфида галлия нанослоя халькогенидов галлия высока вероятность образования по направлению [111] когерентного строения гетерограницы полупроводник – халькогенид – металл VIII группы. При замещении атомов мышьяка в анионной подрешётке полупроводника на атомы халькогена идеальной моделью сопряжения для арсенида галлия будет селенид галлия, так как размеры атомов селена, его электроотрицательность близки к таковым характеристикам атомов мышьяка. Для фосфидов третьей группы близким к идеальному должен быть сульфид, например, галлия или индия, так как кристаллохимические характеристики атомов фосфора, лучше сочетаются с характеристиками атомов серы, нежели селена. Это предположение справедливо, если принимать во внимание формирование относительно протяжённых по толщине слоёв халькогенидов на поверхности полупроводникового кристалла. Однако при формировании нанословых структур не стоит упускать из виду кристаллографические межатомные расстояния в поверхностных слоях полупроводника и халькогенида. Наименьшие искажения на гетерогранице будут, если на поверхности арсенида галлия и фосфида галлия сформируется нанослой селенида галлия, но не сульфид галлия (таблица 1). Сравнение межатомных расстояний Ga–Ga в полупроводнике и халькогениде показало приоритет Ga₂Se₃

над Ga₂S₃ и GaSe над GaS при формировании когерентного гетероперехода металл – полупроводник.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ХАЛЬКОГЕННОЙ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

В своей работе для халькогенной пассивации полупроводников типа A^{III}V^V мы использовали водные растворы солей сульфида, сульфита и селенита натрия [7-9].

Нанесение металла на полупроводник проводили электроосаждением. Лучшие выпрямляющие контакты Ni – GaAs *n*-типа с электрофизическими параметрами, близкими к идеальным, были получены при сочетании сульфидной и селенитной обработок поверхности арсенида галлия. Действие раствора сульфида натрия приводит к превращению на поверхности полупроводника оксидов в сульфиды (таблица 2, реакция 1), а действие селенита натрия способствует удалению с поверхности арсенида галлия слоя элементного мышьяка, присутствующего в значительном количестве после стандартных операций кислотного травления полупроводника и не убираемого с помощью сульфида натрия. Таким образом, селенит натрия выступает как окислитель (таблица 2, реакции 2, 3). Подобным действием, согласно термодинамическому расчёту, может обладать и сульфит натрия (таблица 2, реакции 4, 5). В зависимости от условий сульфит натрия может проявлять и восстановительные свойства, например, в реакциях с оксидами мышьяка (таблица 2, реакция 7).

Однако контакты Ni – GaAs *n*-типа, полученные при использовании раствора Na₂SO₃, уступают по термической и атмосферной устойчивости контактам, созданным с использованием селенита натрия [8]. Это можно связать с селективностью процессов и с кристаллохимическими и электрохимическими характеристиками атомов на гетерогранице металл-халькогенид-полупроводник.

В качестве реагента, проявляющего восстановительные свойства к оксидам мышьяка, может быть использован раствор тиосульфата натрия (таблица 2, реакция 8). Он будет эффективен при обработке поверхностей арсенидов галлия, индия, содержащих избыточное количество As₂O₃. В случае поверхностей, обогащенных оксидами элементов третьей группы, тиосульфатную обработку можно сочетать с халькогенидной.

Таблица 2
Изменение энергии Гиббса реакций в системе реальная поверхность полупроводника – растворы солей

№	Уравнение реакции	ΔG°_{298} , кДж
1	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HS}^- \rightarrow \text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{OH}^-$	-102
2	$4\text{As} + 3\text{HSeO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{AsO}_3^- + 3\text{Se}$	-454
3	$2\text{As} + \text{HSeO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HSe}^-$	-112
4	$4\text{As} + 3\text{HSO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{AsO}_3^- + 3\text{S}$	-107
5	$2\text{As} + \text{HSO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HS}^-$	-29
6	$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{HSeO}_3^- \rightarrow 2\text{As} + 3\text{HSeO}_4^-$	454
7	$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{HSO}_3^- \rightarrow 2\text{As} + 3\text{HSO}_4^-$	-112
8	$4\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^- \rightarrow 8\text{As} + 6\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-376
9	$4\text{As} + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{AsO}_3^- + 2\text{HAsO}_3^{2-} + 6\text{S}$	60
10	$8\text{As} + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 15\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{HS}^-$	58

При обработке поверхности, обогащённой элементом мышьяком, раствор тиосульфата натрия не эффективен (таблица 2, реакции 9, 10). В таблицах 2, 3 приведены результаты термодинамического расчёта возможных химических превращений на границе полупроводник – растворы халькогенсодержащих солей, жирным шрифтом обозначена твёрдая фаза. На свободной от оксидных плёнок поверхности полупроводника возможны реакции окисления атомов полупроводника растворами халькогенидов [10] и тиосульфата натрия (таблица 3). При этом вероятно образование связей Ga–S, In–S.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОНТАКТОВ NI – ПОЛУПРОВОДНИК ТИПА A^{III}B^V

На данном этапе ведётся работа по созданию выпрямляющих контактов с граничным нанослоем халькогенидов на поверхности арсенида галлия *n*-типа при использовании тиосульфатной обработки образца, а для фосфида галлия *n*-типа – сульфидной и се-

ленитной обработок. Тиосульфатная обработка поверхности арсенида галлия позволила получить никелевые контакты с эффективной высотой барьера 0,78 – 0,85 эВ, и коэффициентом идеальности 1,00 – 1,09. Для фосфида галлия лучшие контакты получены при обработке поверхности полупроводника в растворе сульфида натрия: эффективная высота барьера $1,1 \pm 0,1$ эВ, коэффициент идеальности $1,09 \pm 0,03$.

Таблица 3
Изменение энергии Гиббса реакций в системе полупроводник типа A^{III}B^V – раствор тиосульфата натрия

№	Уравнение реакции	ΔG°_{298} , кДж
1	$2\text{GaAs} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{HS}^-$	-310
2	$2\text{InAs} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In}_2\text{S}_3 + \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{HS}^-$	-184
3	$2\text{GaP} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HS}^-$	-1010
4	$2\text{InP} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In}_2\text{S}_3 + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HS}^-$	-883

В дальнейшем планируется провести оптимизацию технологических условий обработки поверхности полупроводников в водных растворах халькогенсодержащих солей и изучение термической и атмосферной устойчивости электрофизических параметров контактов Ni – GaAs *n*-типа, Ni – GaP *n*-типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Драгунов В.П. Основы нанoeлектроники. Новосибирск, 2000. – С.332
2. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников A^{III}B^V // Физика и техника полупроводников. – 1998. Т. 32, № 11. – С. 1281-1299.
3. Сумец М.П. Электронные процессы на гетерогранице Ga₂Se₃-GaAs, сформированные обработкой GaAs в парах селена. Автореф. ... кандидата физико-математических наук. Воронеж, 1999. –25 с.
4. Бонтарюк В.М., Жиляев Ю.В., Коненкова Е.В. Сульфидная пассивация силовых GaAs-диодов // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, № 2. – С. 716-718.
5. Справочника химика / Под ред. Б.П. Никольского. – Л., 1973. – Т.1.
6. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М., 1991.
7. Безносюк С.А., Фомина Л.В. Моделирование строения и электрофизических характеристик наноскопических границ разделов выпрямляющих

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫПРЯМЛЯЮЩИХ КОНТАКТОВ МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК ТИПА $A^{III}B^V$ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ НАНОСЛОЕМ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

контактов Ni/Ir – GaAs n -типа // Вестник ТГУ. Бюллетень оперативной научной информации. – 2003. № 11. – С. 5-22.

8. 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.

9. Фомина Л.В., Безносюк С.А., Бочкарёв А.Г., Лебедеенко С.Е., Сподарев В.М. Халькогенная об-

работка при формировании выпрямляющих контактов металл VIII группы – полупроводник типа $A^{III}B^V$ // Известия АлтГУ. – 2004. – № 3(33). – С. 42-48.

10. Фомина Л.В., Безносюк С.А., Лебедеенко С.Е., Привалов А.В. Термодинамика процесса халькогенной пассивации поверхности полупроводников типа $A^{III}B^V$ // Ползуновский Вестник. – 2005. – № 4. – С. 139-142.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ АБСОРБЦИОННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Е.А. Тутов, В.И. Кукуев, Ф.А. Тума, Е.Е. Тутов, Е.Н. Бормонтов

На примере тонких пленок триоксида вольфрама и гетероструктур Si/a-WO₃ показана возможность создания газовых и химических сенсоров с объемным (абсорбционным) механизмом чувствительности при достаточно высоких кинетических характеристиках. Электрофизический отклик сенсора связан как с вариацией стехиометрии в анионной подрешетке триоксида вольфрама, так и с внедрением катионов (H⁺) по структурным пустотам и образованием водородно-вольфрамовых бронз.

ВВЕДЕНИЕ

Достижения современной твердотельной микроэлектроники базируются на сочетании развитой теории твердого тела и физики полупроводников с успехами в технологии получения качественных монокристаллов и структур на их основе, в первую очередь, в области кремниевой технологии [1].

Наряду с этой генеральной линией, все большее значение приобретают фундаментальные и прикладные исследования материалов, отличающихся от идеализированных полупроводников и диэлектриков различными по характеру и масштабу пространственно-энергетическими неоднородностями, нанокристаллических, аморфных, пористых, (микро)гетерогенных и гетерофазных. Такие материалы и структуры на их основе зачастую обладают рядом уникальных свойств, отсутствующих у их монокристаллических аналогов, что определяет актуальность их изучения и приоритет его прикладного аспекта.

Исследование функциональных гетероструктур с неупорядоченными (нанокристаллическими) полупроводниками формируется в самостоятельное научное направление на стыке нанозлектроники, сенсорики и полупроводникового материаловедения [2].

Оксидные материалы, являясь самым распространенным типом соединений, проявляют и самый широкий диапазон свойств и наблюдаемых в них явлений. В некоторых высших оксидах переходных металлов с перовскитоподобной структурой металл-кислородные полиэдры сочленяются вершинами, что обеспечивает их максимальную подвижность и, как следствие, высокую чувствительность свойств к внешним воздействиям. В частности, протекание тока и ультрафиолетовое облучение приводят к обратимому появлению центров окраски (электро- и фотохромный эффекты). Эти эффекты, представляющие очевидный практический интерес, наиболее ярко выражены в тонких пленках аморфного триоксида вольфрама a-WO₃–