

Samoorganizujące się warstwy organiczne – badania nad zastosowaniem do pasywacji antymonkowych detektorów podczerwieni

Streszczenie. W artykule, przedstawiono wyniki mikroskopii sił atomowych (AFM), spektroskopii Ramana i analizy kąta zwilżania samoorganizującej się warstwy oktadekanotiolu (ODT) na powierzchni (100) GaSb. Warstwę ODT otrzymaną zanurzeniowo z roztworu 10 mM ODT-C₂H₅OH, zastosowano jako pierwszy etap dwustopniowej pasywacji, który połączony z drugim etapem polegającym na osadzeniu warstwy SiO₂, poprawił znacząco parametry elektryczne detektora podczerwieni wykonanego z supersieci II-rodzaju InAs/GaSb.

Abstract. The paper presents the results of the AFM, Raman spectroscopy and the contact angle analysis obtained for the self-assembled octadecanethiol (ODT) monolayer on the (100) GaSb surface. The ODT monolayer created from the 10 mM ODT-C₂H₅OH solution, together with additionally deposited SiO₂ layer, were successfully used as the two-step passivation of the II-type superlattice InAs/GaSb infrared photodetector. **The self-assembled octadecanethiol (ODT) monolayer on the (100) GaSb surface**

Słowa kluczowe: supersieć II-rodzaju InAs/GaSb, tiol, pasywacja, detektor podczerwieni.

Keywords: II-type superlattice InAs/GaSb, thiol, passivation, infrared photodetector.

Wstęp

Rozwój współczesnej elektroniki uwarunkowany jest nie tylko wprowadzaniem innowacyjnych technologii ale również nowoczesnych materiałów, w tym wyrafinowanych materiałów organicznych. Ultra płaskie telefony, elastyczne klawiatury i baterie, organiczne diody świecące (OLED) i fotoogniwa weszły na stałe do oferty firm elektronicznych. Elektronika molekularna otwiera nowe kierunki rozwoju wymienionych produktów. Jednym z ważnych problemów tej dziedziny jest stworzenie, rozumianej w szerszym zakresie, kompatybilności między materiałami organicznymi i powszechnie stosowanymi w elektronice materiałami nieorganicznymi. Badania nad zastosowaniem samoorganizujących się monowarstw SAM (ang. Self-Assembled Monolayers) mogą być pomocne w rozwiązaniu trudności związanych ze wzajemną współpracą różnych materiałów, a jednocześnie, stwarzają perspektywy dla potencjalnych zastosowań SAM w nanotechnologii. Jednymi z najbardziej obiecujących są warstwy SAM na bazie siarki tzw. tiole, przede wszystkim ze względu na prosty sposób wytwarzania poprzez zanurzenie podłoża w alkoholowym roztworze. Tiole znalazły zastosowanie w medycynie i biologii, gdzie są wykorzystywane do stabilizacji i funkcjonalizacji nanocząsteczek, w szczególności jako powłoki modyfikujące powierzchnię wierzchnią w implantach oraz nośniki kwasów nukleinowych, enzymów i przeciwciał w biosensorach [1].

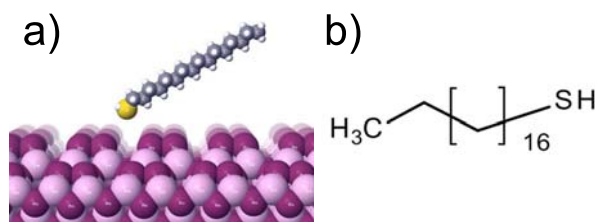
W latach 90. pojawiła się nowa koncepcja użycia tiołu w kontekście pasywacji powierzchni półprzewodników GaAs i InP [2]. W instytucie Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Technologii Elektronowej prowadzone są badania, zarówno podstawowe nad zastosowaniem SAM do pasywacji GaSb oraz związków pochodnych, jak i aplikacyjne nad ich użyciem do pasywacji fotodetektorów wykonanych z antymonkowych supersieci II-rodzaju (SL II). Złożona struktura supersieci II-rodzaju InAs/GaSb, obecność wynikających z jej natury naprężeń, a przede wszystkim wyjątkowa reaktywność związków antymonkowych, narzucają reżim technologiczny w procesie wytwarzania detektorów [3]. Jednym z najważniejszych etapów processingu detektora jest pasywacja, rozumiana zarówno jako zabezpieczenie powierzchni przed działaniem czynników atmosferycznych (pasywacja chemiczna), jak i redukcja gęstości stanów powierzchniowych oraz

wytworzenie bariery dla transportu elektronów z obszaru przypowierzchniowego do warstwy pasywującej (pasywacja elektroniczna). Z punktu widzenia fotodetektorów, oba rodzaje pasywacji są jednakowo ważne, ale w przypadku antymonkowych supersieci II-rodzaju wybór odpowiedniej metody/techniki wytwarzania warstwy pasywacyjnej ma fundamentalne znaczenie. Z literatury tematu znane są cztery zasadnicze typy pasywacji: dielektryczna, chalcogenkowa, organiczna i technika polegająca na osadzeniu materiałów o szerokiej przerwie energetycznej na pasywowanej powierzchni. Nie przyniosły one jednak oczekiwanych efektów w wciąż otwartej tematyce wytwarzania warstw pasywacyjnych [4]. Nowe podejście oparte na samoorganizujących się związkach tiołowych jest obiecujące, a związane z nim prace badawcze w pełni uzasadnione.

W instytucie Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Technologii Elektronowej podjęto komplementarne badania, których celem jest wyjaśnienie mechanizmu tworzenia się warstw tiołu na powierzchni GaSb - przy użyciu metod AFM, XPS, spektroskopii Ramana oraz analizy kąta zwilżania. W artykule przedstawiono najnowsze wyniki badań warstw oktadekanotiolu (ODT) na powierzchni (100) GaSb oraz propozycję użycia dwustopniowej pasywacji w fotodetektorze bazującym na supersieciach II-rodzaju InAs/GaSb.

Podejście teoretyczne

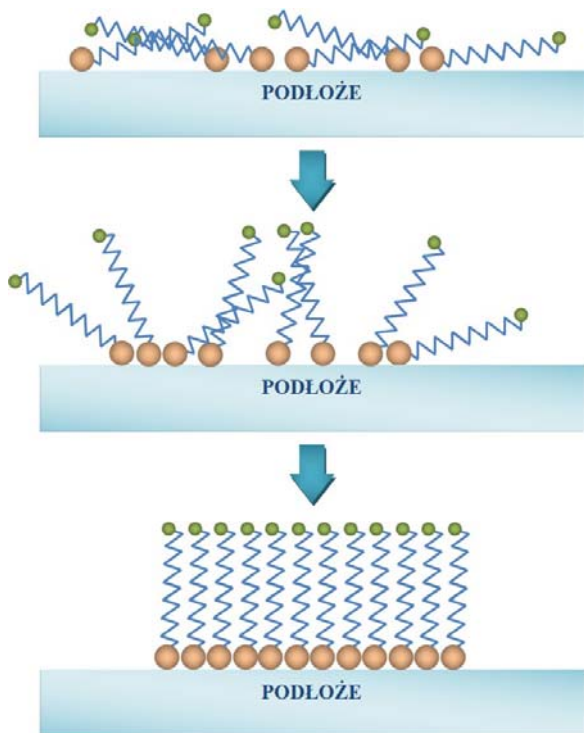
Cząsteczka tiołu zbudowana z grupy głównej, funkcyjnej i łącznika stanowi odpowiednik cząsteczki alkoholu, w której grupa hydroksylowa OH została zastąpiona grupą sulfhydrylową SH (rys.1).



Rys.1. Schemat cząsteczki tiołu (a), wzór strukturalny tiołu (b)

Grupa główna czyli atom siarki zapewnia kowalencyjne wiązanie cząsteczki tiolu z półprzewodnikiem, grupa funkcyjna (grupa metylowa CH_3 , karboksylowa COOH lub nitrowa NH_2) powoduje modyfikację grubości i właściwości warstwy, natomiast łącznik porządkuje ją i stabilizuje. Najczęściej stosowane są tiole alkilowe o wzorze ogólnym $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n$, gdzie n oznacza liczbę grup metylowych CH_2 , X - rodzaj grupy funkcyjnej, której najbardziej przydatną cechą jest możliwość modyfikacji właściwości fizyko-chemicznych warstwy.

Tiole alkilowe z metylową grupą funkcyjną, zarówno ze względu na długość łańcucha jak i właściwości, są najbardziej przydatne do pasywacji powierzchni półprzewodnika [5]. Mechanizm tworzenia się monowarstwy przebiega w trzech etapach: 1) nieuporządkowane cząsteczki „leżą” na podłożu, 2) w wyniku adsorpcji, cząsteczki ustawiają się prostopadle do podłoża, 3) oddziaływania van der Waalsa pomiędzy łańcuchami powodują całkowite uporządkowanie i stabilizację monowarstwy (rys.2). Adsorpcja cząsteczek na podłożu półprzewodnika realizowana jest poprzez zanurzenie podłoża w alkoholowym roztworze tiolu, którego cząsteczki mają zdolność adsorpcji chemicznej tzn. tworzenia wiązań chemicznych między adsorbentem na powierzchni podłoża a adsorbentem pochodzącym z roztworu. Z badań własnych wynika, że tiole nie trawią powierzchni półprzewodnika oraz nie pozostawiają konglomeratów siarki. Ponadto, tiole są termicznie trwale, dlatego ich użycie jest doskonałą alternatywą dla dotychczas stosowanych metod pasywacji antymonkowych detektorów supersieciowych [6].



Rys.2 Mechanizm tworzenia się SAM na podłożu półprzewodnika

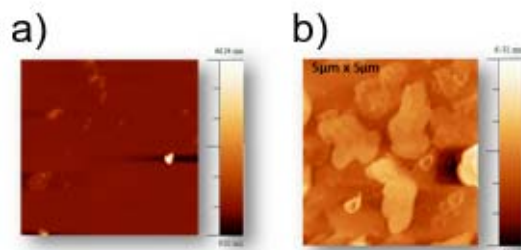
Część eksperymentalna

W eksperymencie użyto płytek podłożowych (100) GaSb, niedomieszkowanych o przewodnictwie typu p i koncentracji akceptorów $p=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ oraz struktur fotodetektorów bazujących na SL II InAs/GaSb zawierających 440 par warstw o równych grubościach wynoszących 10 monowarstw w obszarze aktywnym zakończonym warstwą kontaktową GaSb:Be ($p=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Szczegółowy schemat fotodetektora został przedstawiony w pracy [7]. Przed procesami

myto w rozpuszczalnikach organicznych i trawiono w roztworze 5% HCl. Po wypłukaniu w etanolu, płytki zanurzano w roztworze 10mM ODT- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ na 72 godziny. Detektory ze strukturą mesa o powierzchni aktywnej od $0,03 \text{ mm}^2$ do $0,14 \text{ mm}^2$ wykonane metodą fotolitografii i trawienia RIE-ICP w plazmie BCl_3/Ar posiadały kontakty omowe Ti/Pt/Au. Efektywność pasywacji kontrolowano mierząc charakterystyki J-U detektorów w temperaturach od 75K do 300K. Topografię powierzchni kontrolowano metodą AFM (mikroskop Bruker Innova) w trybie intermittent contact mode, przy częstotliwości rezonansowej $f_0 \approx 300 \text{ KHz}$. Skład chemiczny powierzchni charakteryzowano wykonując pomiary rozpraszania Ramana przy użyciu mikroskopu Ramana inVia firmy Renishaw. Widma zarejestrowano z rozdzielczością spektralną 2 cm^{-1} w zakresie spektralnym ($500 \div 3200$) cm^{-1} stosując długość fali 514,5 nm. Położenie pasm ramanowskich zostało skalibrowane przy użyciu krystalicznego krzemu jako próbki referencyjnej. Kąt zwilżania mierzono metodą statystyczną posadzonej kropli wody na powierzchni (100) GaSb za pomocą Attension Theta Optical Tensiometer (KSV-NIMA Instruments). Używano wody dejonizowanej o oporności $\rho=18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, a kropla osadzonej wody miała objętość $v=10 \mu\text{l}$ w temperaturze 20°C .

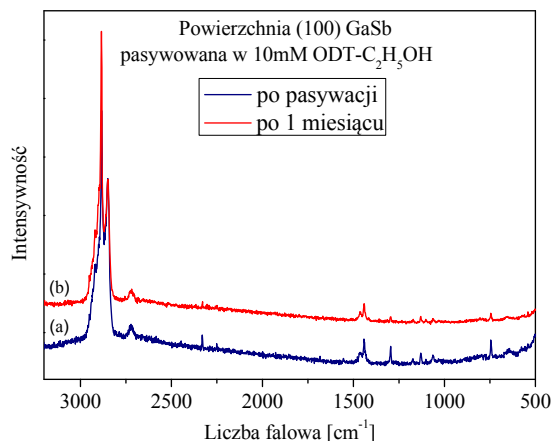
Wyniki prac

Na rysunku 3 przedstawiono obrazy AFM powierzchni (100) GaSb przed i po pasywacji w roztworze 10 mM ODT- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Obraz powierzchni po pasywacji (rys.1b) pokazuje struktury wyspowe o wysokości 30 nm, charakterystyczne dla osadzania warstw tiolowych [8].



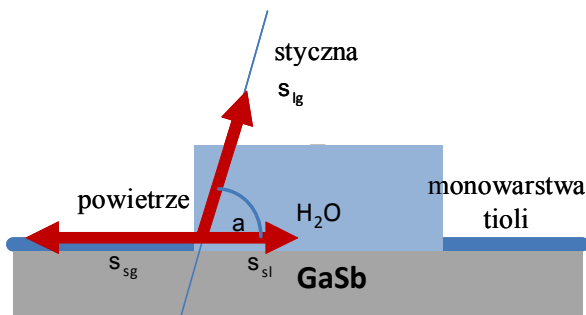
Rys.3 Obraz AFM powierzchni (100) GaSb a) przed pasywacją, b) po pasywacji w 10 mM ODT- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Widma rozpraszania Ramana powierzchni (100) GaSb po pasywacji w roztworze 10mM ODT- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, zarejestrowane bezpośrednio po procesie i po upływie jednego miesiąca pokazano na rysunku 4.



Rys.4 Widma Ramana powierzchni (100) pasywowanej w 10mM ODT- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, wykonane: a) bezpośrednio po pasywacji, b) po jednym miesiącu

W zakresie spektralnym poniżej 1600 cm^{-1} zaobserwowano pasmo o liczbie falowej 744 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi wiązań C-S [9, 10], pasmo o liczbie falowej 1060 cm^{-1} i 1128 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi wiązań C-C [9] oraz pasma w 1259 i 1440 cm^{-1} przypisane do drgań skręcających i nożycowych grup CH_2 [8, 9]. W zakresie spektralnym ($2700 - 2950$) cm^{-1} zarejestrowane pasmo o liczbie falowej 2720 cm^{-1} przypisano do drgań rozciągających wiązań S-H [8 - 11], natomiast pasma w położeniach 2849 , 2863 , 2876 , 2884 , 2900 , 2918 , i 2933 cm^{-1} zostały przypisane do symetrycznych i antysymetrycznych drgań rozciągających wiązań C-H w grupach CH_2 i CH_3 cząsteczki ODT [2, 9 - 11]. Analiza widm wskazuje na obecność warstwy ODT na powierzchni (100) GaSb, przy czym w widmie zarejestrowanym po 1 miesiącu po pasywacji, widoczny jest niewielki wzrost intensywności pasm związanych z symetrycznymi i antysymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań C-H w grupach CH_2 i CH_3 oraz niewielki spadek intensywności pasm poniżej 1600 cm^{-1} . Niewielkie zmiany wynikają z tego, że pomiary nie były wykonywane dokładnie w tym samym miejscu analizowanej powierzchni. Generalnie, warstwa ODT jest stabilna w czasie, co ma szczególne znaczenie w przypadku użycia jej jako powłoki pasywacyjnej w detektorze. Na rysunku 5 pokazano schemat pomiaru kąta zwilżania metodą stojącej kropli z zaznaczonym napięciem powierzchniowym poszczególnych granic faz: σ_{sg} dla granicy GaSb-powietrze, σ_{sl} dla granicy GaSb-woda i σ_{lg} dla granicy woda-powietrze. Pomiar kąta zwilżania wykonano na podłożu (100) GaSb przed i po pasywacji w 10mM ODT- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kąt zwilżania, jako makroskopowy parametr związany ze zmianami energii powierzchniowej ciała stałego jest czuły na wszelkie modyfikacje powierzchni. Wartości kąta zwilżania odzwierciedlające zmiany napięcia powierzchniowego czystej powierzchni GaSb α_{p} i powierzchni GaSb pasywowanej α_{K} wykazują znaczące różnice ($\alpha_{\text{p}}=83^\circ$, $\alpha_{\text{K}}=77^\circ$), co świadczy o tym, że na spasywowanej powierzchni GaSb powstała warstwa ODT. Potwierdzają to wyniki analizy powierzchni metodą AFM i spektroskopii Ramana.

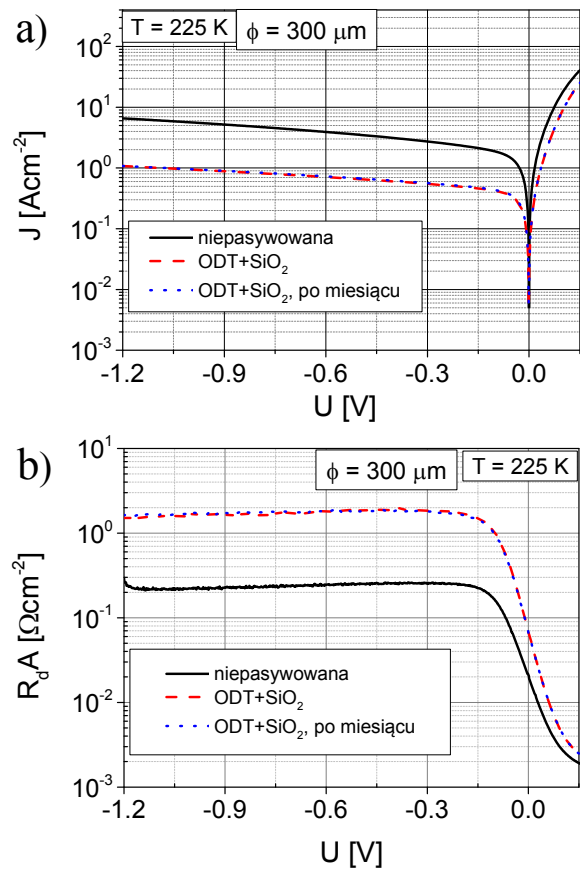


Rys.5 Schemat pomiaru kąta zwilżania metodą stojącej kropli

Rysunek 6 przedstawia zależności gęstości prądu (J) oraz iloczynu rezystancji dynamicznej i powierzchni ($R_d A$) od napięcia (U), otrzymane dla detektora SL InAs/GaSb niepasywowanego oraz pasywowanego dwustopniowo poprzez: 1) wytworzenie warstwy ODT wskutek chemicznego działania roztworu 10mM ODT- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 2) osadzanie warstwy SiO_2 , a także detektora pasywowanego, charakteryzowanego po upływie jednego miesiąca.

Charakterystyka J-U detektora niepasywowanego wykazuje największą gęstość prądu, zarówno w kierunku przewodzenia, jak i w kierunku zaporowym. Pasywacja poprawiła parametry elektryczne fotodetektora, szczególnie w kierunku przewodzenia oraz dla małych wartości napięć wstecznych. Warstwa ODT zapewniła pasywację elektryczną poprzez wysycenie stanów powierzchniowych

na zbczku masy, natomiast warstwa SiO_2 stanowi dodatkowe zabezpieczenie, spełniając rolę hermetyzacji. Skuteczność i stabilność czasową pasywacji potwierdzają wyniki pomiarów wykonane po upływie jednego miesiąca.



Rys.6 Zależność: a) J-U, b) $R_d A$ -U dla detektora SL InAs/GaSb niepasywowanego i pasywowanego dwustopniowo (ODT+ SiO_2)

Podsumowanie

Przedstawione w artykule wyniki AFM, spektroskopii Ramana oraz analizy kąta zwilżania warstw ODT na (100) GaSb w pełni uzasadniają zastosowanie warstw tiolowych do pasywacji detektora SL InAs/GaSb. Zaproponowana dwustopniowa pasywacja z użyciem 10mM roztworu ODT- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oraz dielektrycznej warstwy SiO_2 znacząco poprawia parametry elektryczne detektora.

Podziękowania

Praca została częściowo sfinansowana przez NCBiR z projektu Nr. TECHMASTRATEG1/347751/5/NCBR/2017 oraz z projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego realizowanego przez Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej.

Autorzy: dr Ewa Papis-Polakowska, Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Technologii Elektronowej, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-mail: papis@ite.waw.pl, mgr inż. Krzysztof Czuba, Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Technologii Elektronowej, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-mail: kczuba@ite.waw.pl, dr hab. Tomasz Runka, Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Teoretycznej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, E-mail: tomasz.runka@put.poznan.pl, prof. dr hab. Tomasz Martynski, Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Teoretycznej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, E-mail: tomasz.martynski@put.poznan.pl, dr inż. Jarosław Makowiecki, Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Teoretycznej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, E-mail: tomasz.makowiecki@put.poznan.pl, dr hab. inż. Agata Jasik, Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Technologii Elektronowej, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-mail: ajasik@ite.waw.pl.

LITERATURA

- [1] Ding X., Moumanis K, Dubowski J.J., Frost E.H., Escher E., Immobilization of avidin on (100) GaAs surface, *Appl. Phys. A*, 83 (2006), 357-360
- [2] Nakagawa O.S., Ashok S., Sheen C.W., Mårtensson J., Altara D.L., GaAs interfaces with Octadecyl thiol Self-Assembled Monolayers: structural and electrical properties, *Japan. J. of Appl. Phys.*, 30 (1991) 3759-3762
- [3] Papis-Polakowska E, Surface treatments of GaSb and related materials for processing of mid-infrared semiconductor devices, *Electron. Technol. – Internet Journal*, 37/38 (2005-2006) 1-34, http://www.ite.waw.pl/etij/pdf/37_38-04a
- [4] Plis E.A., Kuty M.N., Krishna S., Passivation techniques for InAs/GaSb strained layer superlattice detectors, *Laser&Photonics Rev.*, (2012) 1-15
- [5] Ulman A, Formation and structure of Self-assembled Monolayers, *Chem. Rev.*, 96 (1996), nr 4, 1533-1554
- [6] Papis-Polakowska E., Kaniewski J., Jureńczyk J., Jasik A., Czuba K., Walkiewicz A.E., Szade J., Surface passivation of (100) GaSb using self-assembled monolayers of long-chain octadecanethiol, *AIP Advanced*, 6 (2016) 0552061 (8pp)
- [7] Czuba K., Sankowska I., Jureńczyk J., Jasik A., Papis-Polakowska E., Kaniewski J., Influence of Be doping placement in InAs/GaSb superlattice-based absorber on the performance of MWIR photodiodes, *Semicond. Sci. Technol.* 32 (2017) 055010 (9pp)
- [8] Pallipurath A., Nicoletti O., Skeleton J.M., Mahajan S., Midgley P.A., Elliott S.R., Surfactant-free coating of thiols on gold nanoparticles using sonochemistry, *Ultrason. Sonochem.*, 21 (2014) 1886-1892
- [9] Bryant M.A., Pemberton J.E., Surface Raman Scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols at Ag, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 3629-3637
- [10] man evidence of acid-induced changes in adsorption/desorption equilibria, *Langmuir*, 19 (2003) 3805-3813
- [11] Kudelski A., Chemisorption of 2-mercaptoethanol on silver, copper, and gold: direct Ra
- [12] Levin C.S., Janesko B.G., Bardhan R., Scuseria G.E., Hartgerink J.D., Halas N.J., Chain-length-dependent vibrational resonances in alkanethiol self-assembled monolayers observed on plasmonic nanoparticle substrate, *Nano. Lett.*, 6 (2006) 2617-2621