

# Влияние обработки атомарным водородом на свойства поверхности $n-n^+$ -GaAs структур

© Н.А. Торхов, С.В. Еремеев\*

ГНПП "НИИПП",  
634045 Томск, Россия

\* Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете,  
634050 Томск, Россия

(Получена 6 августа 1998 г. Принята к печати 31 марта 1999 г.)

С использованием сканирующей туннельной электронной микроскопии проводилось изучение свойств поверхности эпитаксиальных слоев  $n$ -GaAs (100), обработанных в потоке атомарного водорода.

Полученные результаты показали сильное влияние обработки в атомарном водороде на состоянии поверхности, заключающееся в травлении собственного оксида, микрополировке, стабилизации по отношению к щелочной среде (раствор диметилформамид: моноэтаноламин 1:3) и окислению, а также изменение структуры поверхности с образованием димеров. Обнаружено, что обработка в потоке атомарного водорода приводит к образованию тонкого (меньше 0.05 мкм), слабо проводящего приповерхностного слоя, возможно оказывающего значительное влияние на статические приборные характеристики диодов с барьером Шоттки.

## 1. Введение

Известно, что атомарный водород (АВ), взаимодействуя с поверхностью полупроводников, способен существенно влиять на ее электрофизические характеристики [1–9]. Естественно, что воздействие АВ на свойства поверхности и самого материала (гидрирование) представляет большой практический интерес. Выполненные к настоящему времени работы показали, что пассивация атомарным водородом может быть использована для защиты поверхности кремниевых [10–12] и арсенидогаллиевых [13] диодов, повышенная эффективности кремниевых солнечных батарей [14,15], улучшения прямых и обратных вольт-амперных характеристик (ВАХ) диодов с барьером Шоттки (ДБШ) [16–18], существенного улучшения характеристик полевых кремниевых приборов [19].

В работе проводилось изучение реакции поверхности эпитаксиальных слоев  $n$ -GaAs, обработанных в потоке АВ, на стандартную химическую обработку, используемую в фотолитографии для снятия фоторезиста, с применением сканирующей туннельной электронной микроскопии (СТЭМ).

## 2. Методика эксперимента

Гидрогенизации подвергались эпитаксиальные слои GaAs:Sn толщиной 0.5 мкм, выращенные на подложке  $n^+$ -GaAs:Te с ориентацией (100). Концентрация носителей заряда в эпитаксиальном слое составляла  $3.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , в подложке —  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Эпитаксиальные слои после предварительной химической очистки обрабатывались раствором  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:5$  (в дальнейшем "аммиачным травителем") для удаления собственного оксида. Затем для защиты поверхности  $n$ -слоя, подложка диаметром 40 мм плазмохимически покрывалась тонкой диэлектрической пленкой  $\text{SiO}_2$  толщиной 50 Å. Со стороны  $n^+$ -подложки электрохимическим

осаждением формировался омический контакт (ОК) на основе сплава GeNi + Au с последующим отжигом при температуре 450°C в течение пяти мин. После этого подложка делилась на две пластины. С половины площади поверхности каждой пластины в буферном травителе удалялась защитная пленка  $\text{SiO}_2$ . При таком снятии диэлектрической пленки, как показали исследования на промышленном интерферометре МИИ-4, не наблюдаются ступеньки на границе  $\text{SiO}_2$ -свободная поверхность.

Как указывалось в [18], обработка в потоке АВ не защищенной поверхности  $n$ -GaAs, приводит к улучшению статических приборных характеристик контактов металл-полупроводник при увеличении температуры АВ обработки ( $T_{\text{treat}}$ ) от 100 до 150°C: росту обратных напряжений ( $V_r$ ) и уменьшению показателя идеальности ( $n$ ).

Поверхности исследуемых в настоящей работе образцов подвергались АВ обработке при температуре  $T_{\text{treat}} = 150^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. Остаточное давление в вакуумной камере, откачиваемой турбомолекулярным насосом, составляло  $3.7 \cdot 10^{-6}$  Торр. Расход водорода во всех экспериментах поддерживался на уровне  $700 \text{ атм} \cdot \text{см}^3/\text{ч}$ . При этом давление водорода в вакуумной камере поддерживалось на уровне  $1.1 \cdot 10^{-4}$  Торр. Поверхность обрабатываемых пластин была ориентирована перпендикулярно потоку атомарного водорода. Величина давления и пространственное расположение образца относительно эффузионного отверстия в генераторе атомарного водорода [18] позволяют предположить, что угол падения атомов водорода не превышал 15 градусов относительно нормали к поверхности эпитаксиального слоя. Не подвергшаяся АВ обработке пластина на рисунках и в тексте обозначается как исходная.

Морфология и структура поверхностей образцов исследовалась с использованием промышленного туннельного микроскопа ТМ-2000. Сканирование поверхности проводилось на воздухе при нормальных условиях в режиме постоянного тока. Полученные СТЭМ изображения являются позитивными, т.е. более темные места

рельефа соответствуют углублениям, а более светлые — возвышениям. Для получения относительно четкого изображения разность потенциалов между иглой и поверхностью исходных (не подвергшихся АВ обработке) пластин выбиралась равной 2–3 В.

В работе приведены изображения поверхностей исследуемых структур при увеличении  $2^{22}$  и  $2^{15-16}$ . Увеличение  $2^{22}$  (4 194 304 раз) позволяет изучать поверхность на атомном уровне. При увеличении  $2^{15}$  (32 768 раз) разрешающая способность СТЭМ позволяет различать детали на поверхности размером менее 0.01 мкм. Поэтому в связи с развитием технологии изготовления полевых транзисторов с БШ с затвором субмикронных размеров представляется важным изучение морфологии поверхности на этом уровне.

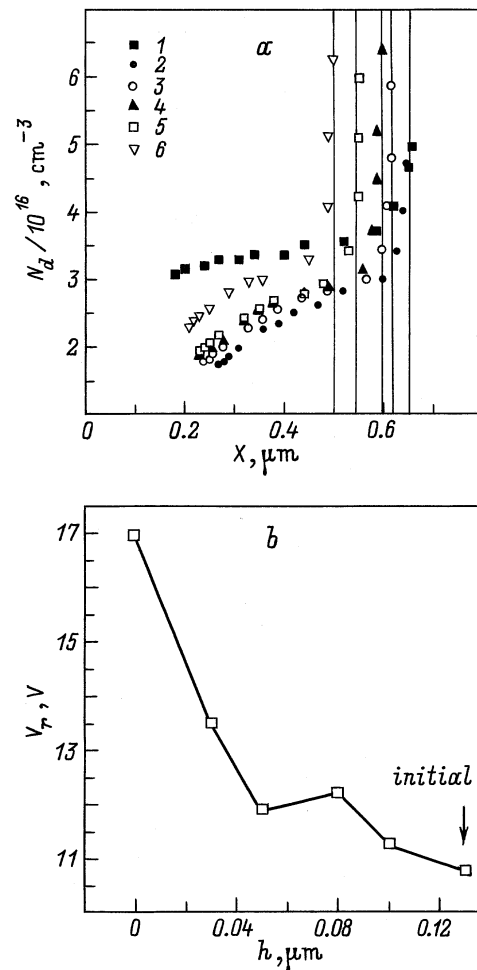
Для исследования характера влияния АВ обработки на электрофизические свойства приповерхностной области  $n$ -слоя использовалась другая подложка с аналогичными параметрами. Затем она кололась на шесть пластин. Пять пластин подвергались АВ обработке при  $T_{\text{treat}} = 150^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. Потом они травилась со стороны  $n$ -слоя в стандартном лимоннокислом травителе с разными временами травления. Величина стравленного слоя определялась с использованием оптического интерферометра МИИ-4 по величине ступеньки на границе  $\text{SiO}_2$ –свободная поверхность и составляла 0, 0.03, 0.05, 0.08 и 0.1 мкм. Разброс данных не превышал 30%. Затем для исследования влияния приповерхностной области на величину обратного напряжения  $V_r$  на каждой пластине с использованием оптической фотолитографии создавались барьеры Шоттки (БШ). БШ диаметром 325 мкм формировались электрохимическим осаждением пленки золота в окна фоторезистора или в окна в  $\text{SiO}_2$ . Обратное напряжение измерялось при токе 10 мкА. Разброс  $V_r$  по пластине не превышал 25%.

При формировании БШ с использованием оптической фотолитографии на исходных пластинах было замечено появление ступеньки на границе  $\text{SiO}_2$ –свободная поверхность. Подробный анализ технологического процесса показал, что ступенька появляется в результате взаимодействия поверхности  $n$ -слоя GaAs с раствором диметилформамид: моноэтаноламин = 1:3 (в дальнейшем ДМ раствор). В связи с тем что ДМ раствор активно используется в технологии изготовления полупроводниковых приборов (в частности, для удаления фоторезиста) и при этом часто непосредственно контактирует с поверхностью полупроводника, представляется важным исследовать его возможное влияние на морфологию и структуру поверхности. Для исследования характера взаимодействия ДМ раствора с подвергшейся АВ обработке поверхностью  $n$ -GaAs пластинки дополнительно кипятились в этом растворе в течение 20 мин. При этом поверхность, покрытая пленкой  $\text{SiO}_2$ , с травителем не взаимодействовала. После промывки в изопропиловом спирте и сушки азотом по величине ступеньки исследовалась скорость травления с использованием оптического интерферометра, а также изучалась морфология и структура поверхностей с использованием СТЭМ.

### 3. Результаты экспериментов

Проведенные на оптическом интерферометре исследования образцов, обработанных ДМ раствором, выявили различие в величине ступеньки  $h$  на границе пленка  $\text{SiO}_2$  — свободная поверхность. АВ обработка приводит к уменьшению скорости травления  $n$ -GaAs. Так величина  $h$  исходной пластины составила 0.08 мкм, для обработанной —  $h = 0.05$  мкм.

На рис. 1 приведены значения  $V_r$  диодных структур в зависимости от толщины стравленного приповерхностного слоя после АВ обработки. Видна обратная зависимость  $V_r$  от толщины стравленного приповерхностного слоя. При толщине стравленного приповерхностного слоя порядка 0.1 мкм значения  $V_r$  практически приближаются к исходным.



**Рис. 1.** Вид концентрационных профилей ионизированной мелкой донорной примеси обработанных в потоке АВ образцов в зависимости от величины стравленного приповерхностного слоя: 1 — исходный, 2 — после АВ обработки, 3 — 0.03 мкм, 4 — 0.05 мкм, 5 — 0.08 мкм, 6 — 0.1 мкм (а) и обратное напряжение  $V_r$ , измеренное при токе 10 мкА, обработанной в потоке АВ диодной структуры в зависимости от величины стравленного приповерхностного слоя (б).

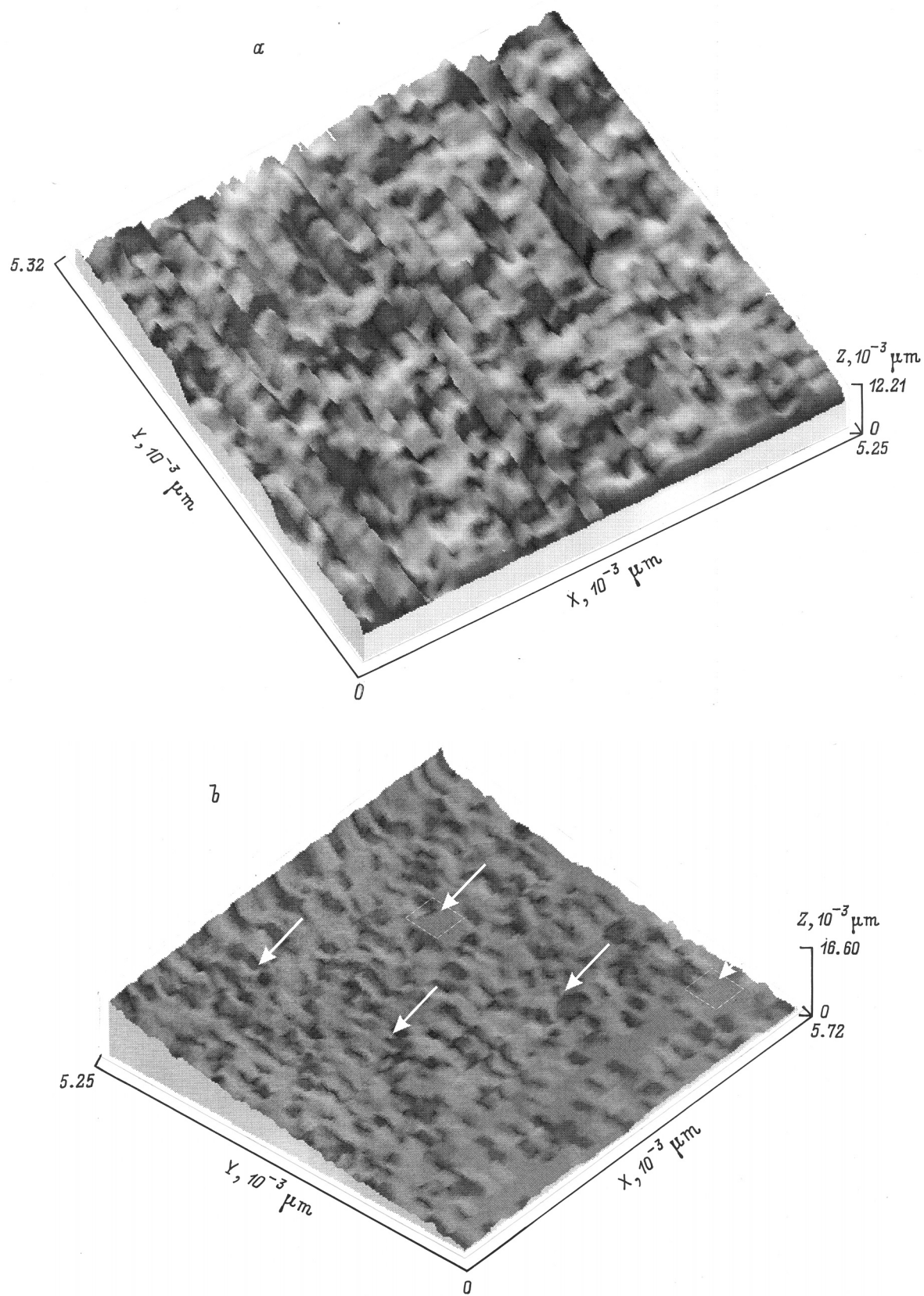
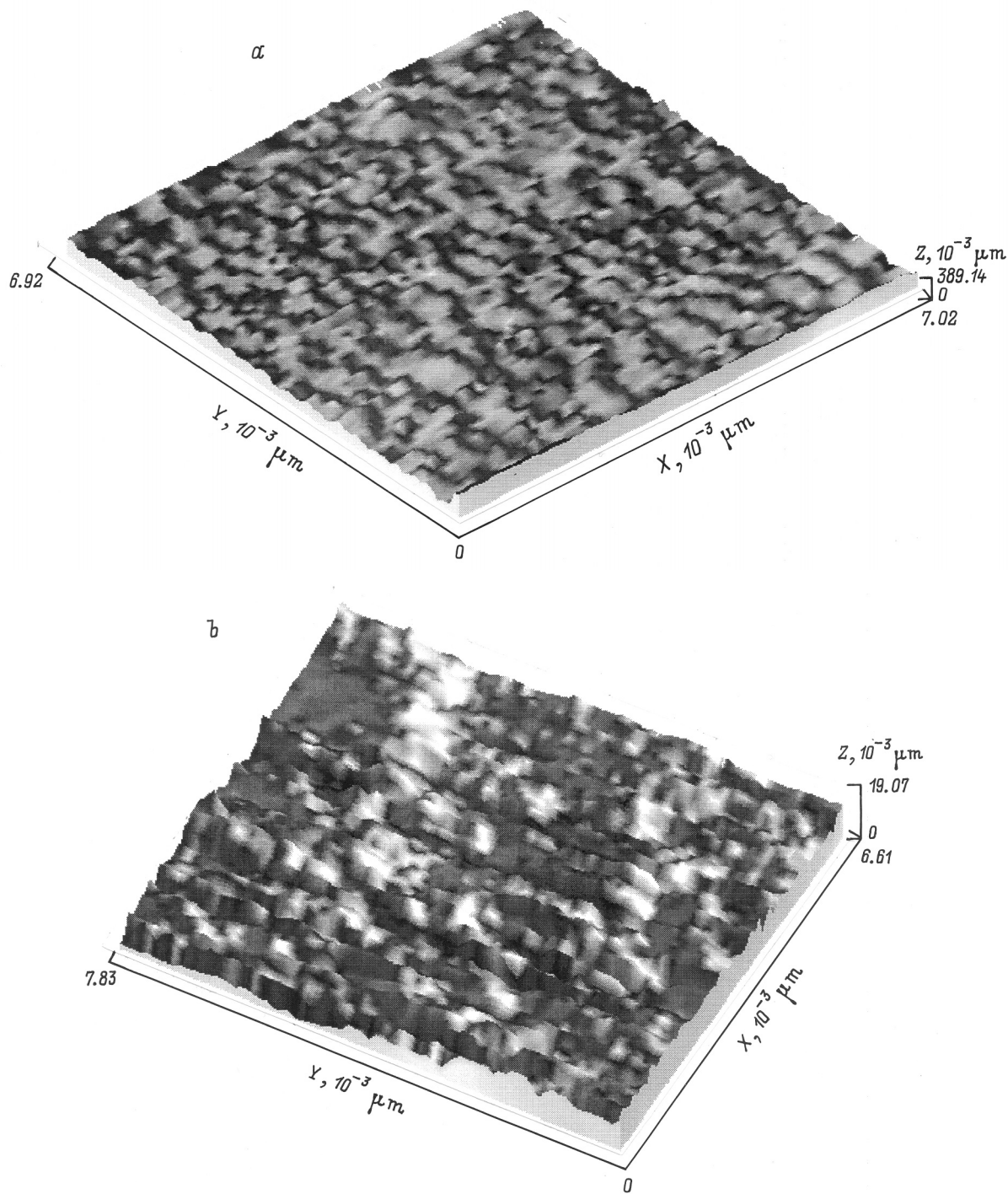


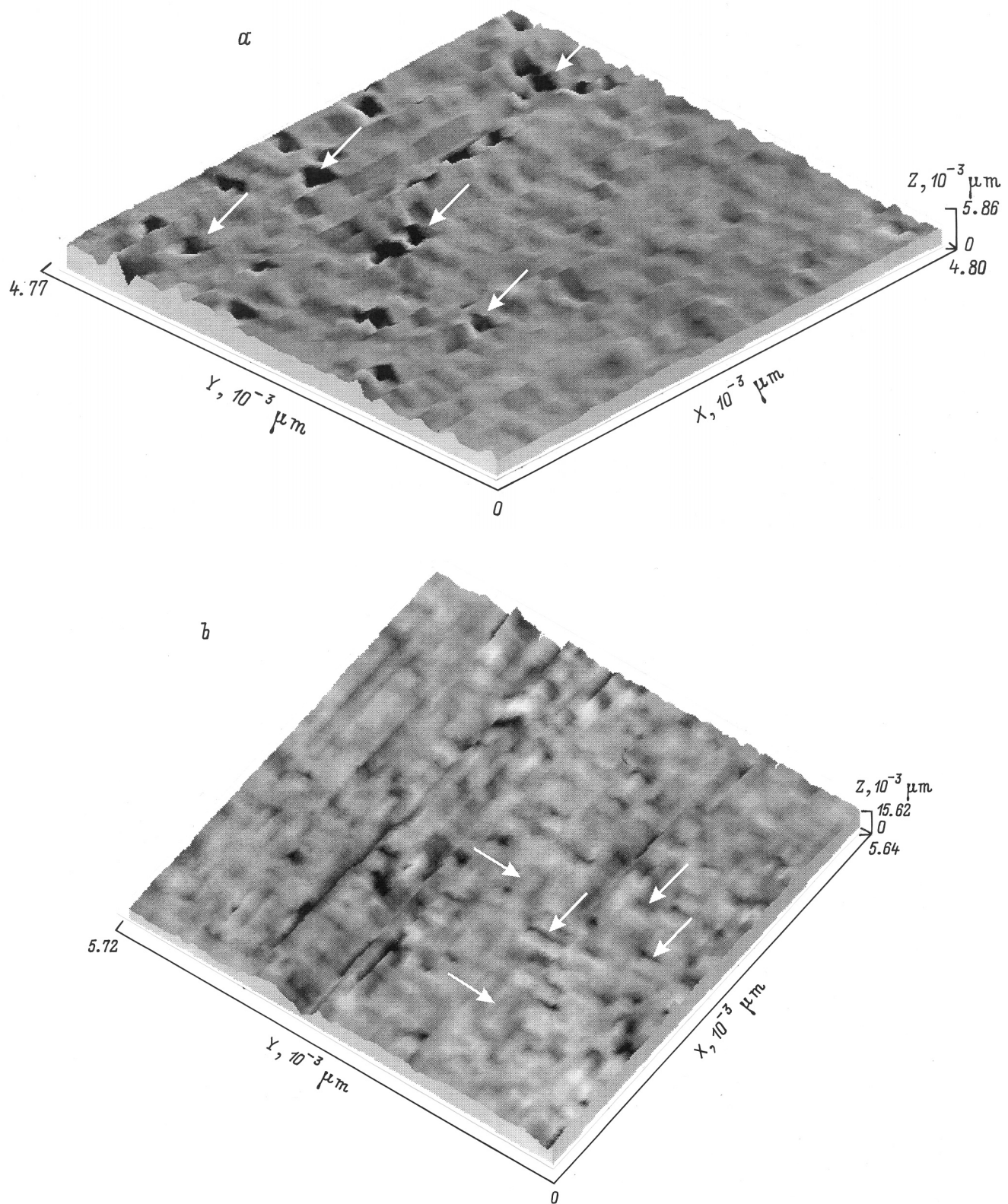
Рис. 2. Изображения поверхностей  $n$ -GaAs: исходная (а) и обработанная в АВ (b). Увеличение  $2 \cdot 10^{22}$ .



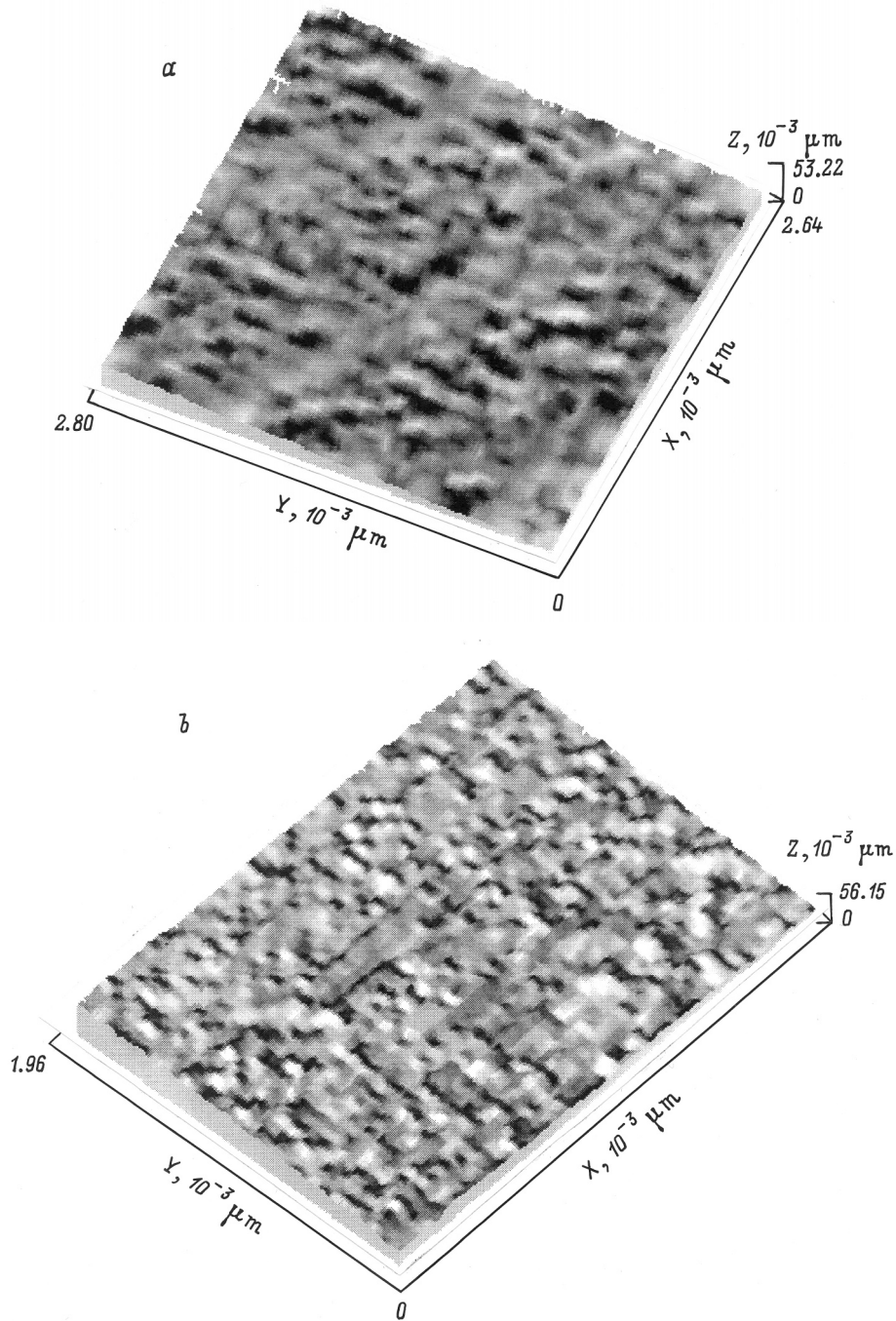
**Рис. 3.** Изображения поверхностей  $n$ -GaAs: исходная (а) и обработанная в АВ (b). Увеличение  $2 \cdot 10^{15}$ .

СТЭМ изображения поверхностей эпитаксиального слоя исходной и подвергшейся АВ обработке пластины при увеличении  $2^{22}$  представлены на рис. 2. На изображении поверхности исходной пластины (рис. 2, а) отсутствует периодичность, видны неровности в виде неравномерно сросшихся островков, вызванные, вероятно, неравномерным окислением поверхности. Форма поверхности, обработанной в АВ, более гладкая

(рис. 2, б). На ней отсутствуют значительные неровности, но зато в большом количестве присутствуют равномерно разбросанные по всей поверхности отдельные ямки, которые, судя по размерам, можно отождествить как вакансии. Кроме этого, видны отдельные "плоские" участки, занимающие пространство между вакансиями. Для обработанной в АВ поверхности, как показали проведенные исследования, наблюдение таких участков



**Рис. 4.** Изображения исходной (а) и обработанной в АВ (б) поверхностей  $n$ -GaAs, травленных раствором моноэтаноламин: диметилформамид = 1:3 в течение 20 мин. Увеличение  $2 \cdot 10^{15}$ .



**Рис. 5.** Изображения исходной (а) и обработанной в АВ (b) поверхностей *n*-GaAs, травленных раствором моноэтаноламин: диметилформамид = 1:3 в течение 20 мин. Увеличение  $2 \cdot 10^{22}$ .

вполне закономерно и, возможно, связано с изменением электрофизических свойств поверхности, ведущим к стабилизации туннельного тока на "плоских" участках. Для получения относительно четкого изображения в этом случае разность потенциалов между поверхностью и иглой приходилось увеличивать до 7–8 В. Это напрямую указывает на сильное снижение проводимости приповерхностного слоя после АВ обработки. Из сравнения рис. 2, а и b хорошо заметно, что АВ обработка поверх-

ности GaAs(100) кроме травления собственного оксида производит тонкую полировку поверхности, так как эффективный размер неровностей по вертикали (ось "Z") во втором случае значительно меньше. Наблюдаемая структура поверхности после АВ обработки оставалась неизменной в течение нескольких часов.

На рис. 3 представлены СТЭМ изображения поверхностей эпитаксиального слоя исходной и обработанных в АВ пластин при увеличении  $2^{15}$ . На поверхности исход-

ной пластины (рис. 3, *a*) видны холмистые образования с характерным размером порядка 0.03–0.05 мкм и напоминающие двумерную стоячую волну. Характерный размер неровностей по вертикали составляет приблизительно 389 нм. Изображение обработанной в АВ (рис. 3, *b*) поверхности при данном увеличении по характеру практически не отличается от исходной, но имеет почти в 2 раза меньший эффективный размер неровностей. Для получения более чистой картинки изображение искусственно вытянуто в направлении оси "Z".

На рис. 4, *a* приведено изображение исходной поверхности образцов при увеличении  $2^{22}$ , подвергшейся обработке ДМ раствором. Видно наличие как отдельных вакансий, так и их скоплений. Участки поверхности, свободные от вакансий, однотипны. Поверхность проявляет структуру  $1 \times 1$ . На рис. 4, *b* изображена обработанная ДМ раствором поверхность, подвергшаяся до этого воздействию АВ. В этом случае на поверхности практически отсутствуют вакансии. Видны образования вытянутой (гантелевидной) формы, ориентированные перпендикулярно друг другу.

На рис. 5 приведены СТЭМ изображения поверхностей, что и на рис. 4, но при увеличении  $2^{15}$ . Видно, что исходная поверхность GaAs (рис. 5, *a*) после травления сильно развита. Видны неровности, образованные отдельными скоплениями объектов округлой формы размером меньше 0.01 мкм. Обработанная в АВ поверхность (рис. 5, *b*) после обработки ДМ раствором имеет иную морфологию. Структура поверхности стала более однородной. Кроме того, шероховатость обработанной в потоке АВ поверхности значительно меньше. Вертикальный размер неровностей на обработанной в потоке АВ поверхности (рис. 5, *b*) значительно меньше, чем на рис. 3, *a*, а небольшие различия в масштабе объясняются большим наклоном изображенной на рис. 5, *b* поверхности. Неровности на поверхности распределены более равномерно и их форма менее округла. Размер неровностей по горизонтали составляет в среднем 0.005–0.008 мкм. Таким образом, обработка образцов в потоке АВ приводит, с одной стороны, к микрополировке поверхности, а с другой — к сохранению этого эффекта после обработки раствором диметилформамида и моноэтаноламина.

#### 4. Обсуждение результатов экспериментов

Выполненные СТЭМ исследования показали, что наблюдаются изменения морфологии поверхности. Как видно из рис. 3, размер зерен обработанной в АВ поверхности значительно меньше, чем на необработанной. Исследования поверхности GaAs при значительно большем увеличении (рис. 4) выявили изменение структуры поверхности, обработанной ДМ раствором: уменьшение числа дислокаций на поверхности и образование димеров (гидридных фаз или спаренных оборванных связей

атомов поверхности). Видно, что димеры вышележащих и нижележащих слоев располагаются перпендикулярно друг к другу и образуют некую структуру на поверхности  $n$ -GaAs. При изучении поверхности Si авторы [3] показали, что состояние поверхности зависит от угла падения атомарного водорода. Так при угле падения H, превышающим 50 град, на поверхности Si наблюдается образование димеров, т.е. атомы H не садятся на оборванные связи, а способствуют их объединению попарно у близлежащих атомов. Увеличение угла падения H на поверхность GaAs(100), как указывается в [2], приводит к снижению вероятности вытравливания поверхностных атомов, и поверхность GaAs(100) остается атомарно плоской. В [2] показано, что после завершения процесса очистки потоком АВ размерность ячеек кристаллической решетки на поверхности остается равной  $1 \times 1$ . Также показано, что при этом возможно обогащение поверхности атомами галлия и нарушение стехиометрии за счет улетучивания As в виде гидридов. В нашем случае угол падения H не превышал 15 град. При этом на поверхности также наблюдались димерные образования. В работе [20] аналогичные образования на очищенной в АВ поверхности Si авторы связывали с образованием Si-димеров гидридной фазы. Образование димеров, с одной стороны, можно интерпретировать как гидридные фазы As и Ga. С другой стороны, вполне возможно, что гантелевидные образования могут образовываться в результате спаривания оборванных связей соседних поверхностных атомов собственной матрицы кристалла. Согласно нашим экспериментальным данным, в пользу этого предположения свидетельствует строгая ориентация гантелевидных образований по направлениям (011) и (0 $\bar{1}$ 1). Ориентация гантелевидных образований определялась по известной ориентации подложки. Каждый атом As на поверхности (100) имеет две связи с атомами Ga из расположенного ниже слоя, которые ориентированы по направлению (0 $\bar{1}$ 1). Таким образом, можно предположить, что именно оборванные связи участвуют в спаривании.

Экспериментальные данные показали, что АВ обработка способствует не только стабилизации поверхности по отношению к щелочной среде, но и к окислению на воздухе.

При проведении СТЭМ исследований было обнаружено, что АВ обработка приводит к образованию приповерхностного слоя, обладающего плохой проводимостью. На это указывает то, что для поддержания необходимой величины туннельного тока после АВ обработки напряжение между иглой и поверхностью образца приходилось увеличивать от 2–3 до 7–8 В. Об этом также говорят наши эксперименты по определению зависимости  $V_T$  от величины стравленного приповерхностного слоя полупроводниковой пластины, обработанной в потоке АВ (рис. 4). Как указывалось выше, травление материала в этом случае производилось в стандартном лимоннокислом травителе. Было получено, что при величине стравленного приповерхностного слоя порядка 0.1 мкм

значения  $V_r$  приближаются к исходным. Таким образом, показано, что увеличение обратных напряжений диодных структур можно объяснить образованием тонкого плохо проводящего приповерхностного слоя после АВ обработки.

По имеющимся экспериментальным данным сложно сделать вывод о причинах понижения проводимости этого слоя. С одной стороны, это может быть вызвано понижением подвижности основных носителей заряда в виду нарушения кристаллической структуры приповерхностного слоя, а с другой — сильным понижением их концентрации и искажением потенциала, образованного контактом металл–полупроводник с барьером Шоттки. Авторами [21] высказывалось предположение об образовании тонкого полуизолирующего приповерхностного слоя, которое было основано на интерпретации необычного характера поведения вольт-фарадных характеристик.

## 5. Заключение

Полученные результаты показали сильную зависимость состояния поверхности от способа ее химической обработки и возможность ее улучшения при обработке в потоке АВ, заключающейся в травлении собственного оксида, микрополировке, стабилизации по отношению к обработке в растворе диметилформамид: моноэтаноламин = 1:3 и окислению, а также в изменении структуры поверхности с образованием димеров.

Обнаружено, что АВ обработка приводит не только к изменению структуры и свойств самой поверхности, но и к образованию тонкого плохопроводящего ( $< 1$  мкм) приповерхностного слоя, возможно, играющего определяющую роль в увеличении  $V_r$ . Для объяснения механизма понижения проводимости приповерхностного слоя необходимы дальнейшие исследования.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. А.В. Панину за предоставленную возможность проведения исследований на туннельном микроскопе; д.т.н. В.Г. Божкову и к.ф.-м.н. В.А. Кагадей за содействие в проведении экспериментов по обработке образцов в атомарном водороде.

## Список литературы

- [1] В.Л. Гуртовой, В.В. Дремов, В.А. Макаренко, С.Ю. Шиповал. ФТП, **29**(10), 1888 (1995).
- [2] J. Chevallier, M. Aucouturier. Ann. Rev. Mater. Sci., **18**, 219 (1988).
- [3] J.A. Schaefer, V. Persch, S. Stock, Th. Allihger, A. Goldmann. Europhys. Lett., **12**(6), 563 (1990).
- [4] A. Kishimoto, I. Suemuni, K. Namaoka, T. Kouji, Y. Honda, M. Yamanishi. Jpn. J. Appl. Phys., **29**(10), 2273 (1990).
- [5] L.M. Weeglels, T. Saitoh, H. Kanbe. Appl. Phys. Lett., **66**(21), 2870 (1995).
- [6] Э.М. Омельяновский, А.В. Пахомов, А.Я. Поляков, А.В. Говорков, О.М. Бородин, А.С. Брук. ФТП, **22**(7), 1203 (1988).
- [7] R.P.H. Chang, S. Darack. Appl. Phys. Lett., **38**(11), 898 (1981).
- [8] Z. Lu, M.T. Schmidt, D. Chen, R.M. Osgood, W.M. Holber, D.V. Podlesnik, J. Forster. Appl. Phys. Lett., **58**(11), 1143 (1991).
- [9] N. Watanabe, T. Nittono, H. Ito, N. Kondo, Y. Nanishi. J. Appl. Phys., **73**(12), 8146 (1993).
- [10] S.J. Pearton. J. Electron. Mater., **14a**, 737 (1985).
- [11] J.I. Pankove, M.A. Lampert, M.L. Tarng. Appl. Phys. Lett., **32**(7), 439 (1978).
- [12] J.I. Pankove, M.L. Tarng. Appl. Phys. Lett., **34**(2), 156 (1979).
- [13] S.J. Pearton, E.E. Haller, A.G. Elliot. Appl. Phys. Lett., **44**(7), 684 (1984).
- [14] C.H. Seager, D.S. Ginley, J.D. Zook. Appl. Phys. Lett., **36**(10), 831 (1980).
- [15] J.I. Hanoka, C.H. Seager, D.J. Sharp, J.K.G. Panitz. Appl. Phys. Lett., **42**(7), 618 (1983).
- [16] A. Paccagnella, A. Callegari, E. Latta, M. Gasser. Appl. Phys. Lett., **55**(3), 259 (1989).
- [17] U.K. Chakrabarti, S.J. Pearton, W.S. Hobson, J. Lopata, V. Swaminathan. Appl. Phys. Lett., **57**(9), 887 (1990).
- [18] В.Г. Божков, В.А. Кагадей, Н.А. Торхов. Изв. вузов. Физика, № 8, 115 (1997).
- [19] В.В. Аристов, С.В. Ковешников, С.В. Носенко, Е.Б. Якимов, А.М. Сурма. Микроэлектроника, **24**(3), 198 (1995).
- [20] T. Hashizume, S. Heike, M.I. Lutwyche, S. Watanabe, K. Nakajima, T. Nishi, Y. Wada. Jpn. J. Appl. Phys., **35**(8B), L 1085 (1996).
- [21] Y.G. Wang, S. Ashok. J. Appl. Phys., **75**(5), 2447 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

## The influence of atomic hydrogen treatment on surface properties of $n-n^+$ -GaAs structures

N.A. Torkhov, S.V. Eremeev\*

Semiconductor Research Institute,  
634045 Tomsk, Russia

\* V.D. Kuznetsov Siberian Physicotechnical Institute,  
634050 Tomsk, Russia

**Abstract** Tunneling scanning electron microscopy (TSEM) was used for studying properties of  $n$ -GaAs(100) epilayers, treated by a flow of atomic hydrogen (AH).

The results have shown influence of AH-treatment on the surface, which involves etching its own oxide, micropolishing, stabilization in relation to alkaline environment (solution of dimethylformamid: monoethanolamin = 1:3) and oxidation, as well as the change in surface structure due to dimer formation. It has been found that the treatment in a flow of AH leads to formation of a thin (less than 0.05 mkm), slightly conducting subsurface layer, which probably exerts significant influence on static device parameters of diodes with a Shottky barrier.