

Аморфизация приповерхностной области эпитаксиального n -GaAs под воздействием атомарного водорода

© Н.А. Торхов[¶], И.В. Ивонин, Е.В. Черников

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

(Получена 27 ноября 2001 г. Принята к печати 18 декабря 2001 г.)

Было получено, что обработка образцов эпитаксиального n -GaAs изначально с высоким качеством поверхности в атомарном водороде как при наличии, так и при отсутствии на поверхности n -слоя защитной пленки SiO₂ может приводить к аморфизации поверхности и тонкого ≈ 7 нм приповерхностного слоя, что сопровождается образованием гидридной фазы. Отсутствие водородной подрешетки в приповерхностном слое может указывать на то, что основными движущими силами в процессе аморфизации эпитаксиального n -GaAs являются химические взаимодействия ближнего порядка между атомами водорода, а также между атомами водорода и атомами основной матрицы кристалла.

1. Введение

Ранее [1–7] было показано, что обработка (гидрогенизация) образцов GaAs в атомарном водороде (АВ) приводит к изменению электрофизических свойств материала, что сопровождается изменением статических приборных характеристик Au - n - n^+ -GaAs-структур с барьером Шоттки, увеличению обратного напряжения V_r и уменьшению показателя идеальности n [5,6,8–11]. В [5,6,12] высказывалось предположение, что такое изменение приборных характеристик, а также электрохимических свойств поверхности (уменьшение скорости травления материала и скорости электрохимического осаждения золота [13,14]) может быть вызвано образованием тонкого аморфизированного приповерхностного слоя GaAs, имеющего низкую проводимость и иные, по сравнению с объемом, физико-химические свойства.

В настоящей работе представлены экспериментальные доказательства того, что обработка в атомарном водороде как через защитную пленку SiO₂, так и без нее может приводить к аморфизации приповерхностной области эпитаксиального n -GaAs. Обнаружено, что аморфизация эпитаксиального n -GaAs может сопровождаться образованием гидридной галлиевой фазы.

2. Методика эксперимента

В экспериментах использовались эпитаксиальные n - n^+ -GaAs:Sn (100) структуры. Концентрация электронов в эпитаксиальном n -слое составляла $\approx 3.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в n^+ -слое — $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Со стороны n^+ -подложки электрохимическим осаждением формировался омический контакт на основе GeNi + Au. Омический контакт был необходим для обеспечения хорошего электрического контакта при проведении исследований на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ), а также для предотвращения накопления заряда на поверхности n -слоя при проведении электронографических исследований.

После формирования омического контакта на поверхность n -слоя плазмохимически осаждалась прозрачная для проникновения АВ защитная пленка SiO₂ толщиной 5 нм (образцы P -типа). Перед осаждением пленки SiO₂ структуры обрабатывались в аммиачном травителе NH₄OH:H₂O = 1:5 (АМ травитель) с целью удаления собственного оксида с поверхности n -слоя [13]. Непосредственно перед АВ обработкой с части образцов в буферном травителе HF:H₂O = 1:10 удалялась защитная пленка SiO₂ (образцы U -типа).

Приготовленные таким образом структуры одновременно обрабатывались в потоке атомарного водорода, получаемом в источнике на основе низковольтного дугового газового разряда [15]. Давление водорода в зоне обработки составляло $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па, температура обработки T_{tr} выбиралась равной 150°C, время обработки 5 мин. Конструкция источника исключала возможность появления на поверхности образцов во время гидрогенизации радиационных дефектов [11].

СТМ исследования образцов P - и U -типа проводились с использованием промышленного сканирующего мультимикроскопа СММ-2000ТА, работающего в режиме сканирующего туннельного микроскопа. С поверхности образцов P -типа в буферном травителе удалялась защитная пленка SiO₂. Непосредственно перед проведением СТМ измерений поверхность n -слоя обоих типов образцов обрабатывалась в АМ травителе. СТМ измерения проводились платиновой иглой (Pt 99.99) в режиме постоянного тока. Напряжение между иглой и поверхностью полупроводника выбиралось равным 1.5 В. Измерения проводились в атмосферных условиях при комнатной температуре.

Структура приповерхностных слое обоих типов образцов исследовалась на электронографе ЭМР-102 методом дифракции быстрых электронов на отражение с глубины ≈ 7 нм при энергии электронов 75 кэВ. Перед проведением исследований с поверхности образцов P -типа в буферном травителе удалялась защитная пленка SiO₂. Непосредственно перед загрузкой в вакуумную камеру электронографа подвергнутые АВ обработке образцы

[¶] E-mail: tna@ic.tsu.ru

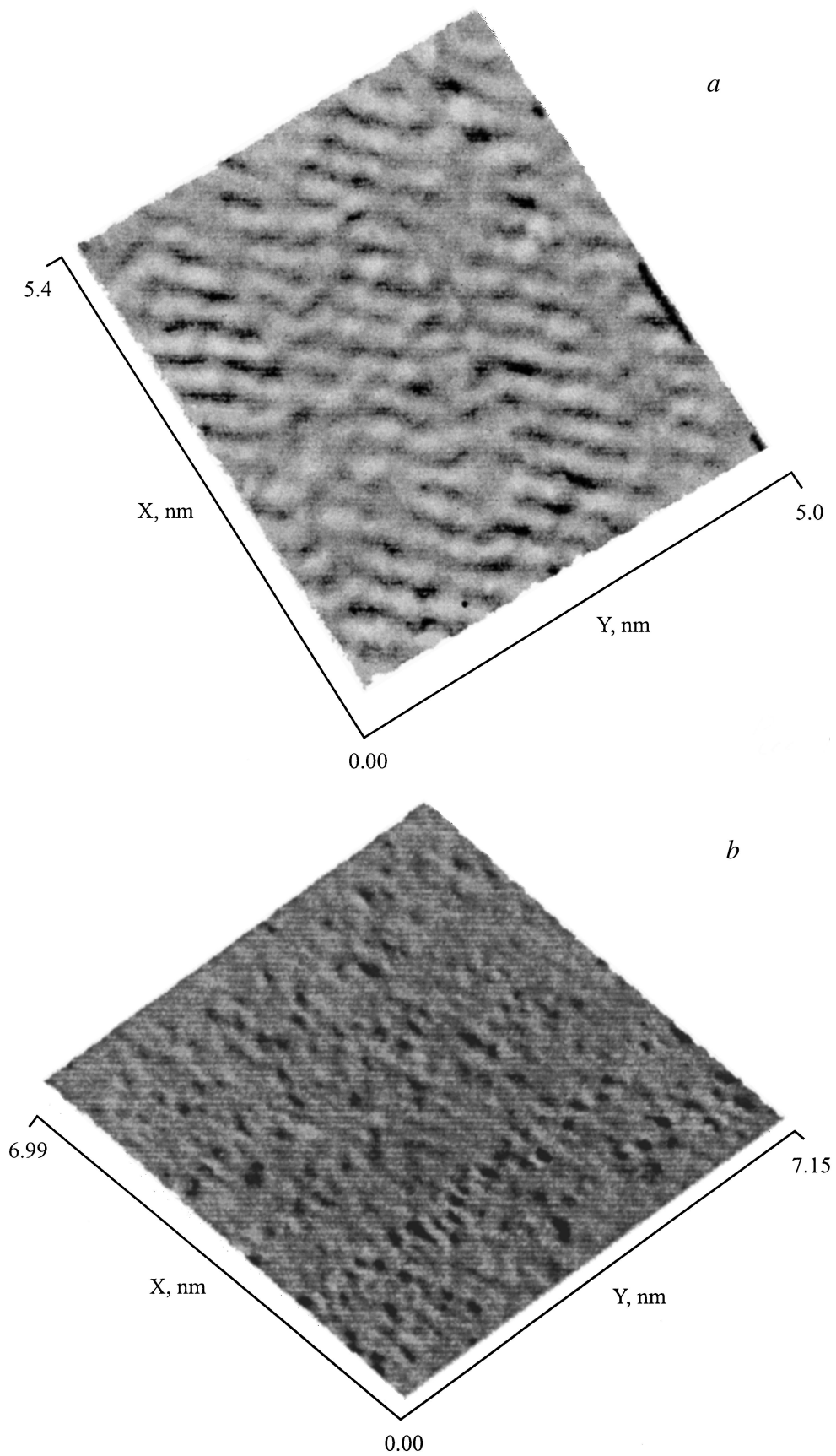


Рис. 1. СТЭМ изображение обработанной аммиачным травителем поверхности образца $n-n^+$ -GaAs: *a* — исходного, *b* — обработанного в атомарном водороде.

обоих типов совместно с исходными повторно подвергались обработке в АМ травителе.

Структуру более глубоко лежащих слоев исследовали на просвечивающем электронном микроскопе в режиме дифракции. Для этого с помощью химического травления на образце создавался односторонний клин, сходящийся к поверхности *n*-слоя. Толщина просвечиваемой области не превышала 100 нм.

С целью увеличения контрастности изображения электронограммы обработаны с помощью графического редактора CorelDraw9 с использованием 3D эффекта „рельеф“.

Элементарный анализ приповерхностной области *n*-слоя GaAs проводился на масс-спектрометре вторичных ионов (ВИМС) МС-7201М. Измерялся общий масс-спектр в интервале от 60 до 85 а.е.м. (атомная единица массы), а также зависимость тока ионов Si⁺, Ga⁺ и H⁺ от времени распыления.

3. Результаты и обсуждение

Сканирующая туннельная микроскопия. На рис. 1 представлены СТМ изображения образцов: исходного и прошедшего АВ обработку. Для исходного образца характерно наличие периодической структуры (рис. 1, *a*), что, согласно [13], свидетельствует о монокристалличности и высоком качестве поверхности *n*-GaAs. На образцах, подвергнутых АВ-обработке через SiO₂ (*P*-образцы) или напрямую (*U*-образцы), периодическая структура не наблюдается (рис. 1, *b*). Это можно интерпретировать как переход к аморфному состоянию поверхности.

Электронография. Результаты электронографических исследований показали, что АВ обработка оказывает влияние и на структуру приповерхностной области. Электронограмма приповерхностной области *n*-GaAs исходного образца представлена на рис. 2, *a*. Хорошо видны рефлексы, характеризующие периодическую структуру приповерхностного слоя толщиной ≈ 7 нм. Слабое проявление кичуци-линий указывает на присутствие неупругого процесса рассеяния электронов, вызванного своеобразной морфологией поверхности, описанной ранее в [5,6]. Электронограмма приповерхностной области обработанного в АВ образца *P*-типа представлена на рис. 2, *b* (электронограммы прошедших АВ обработку образцов *U*-типа имеют аналогичный вид и поэтому не приведены). Видно, что дифракционная картина приповерхностной области после АВ обработки существенно изменилась. Вблизи центрального пятна появилось обширное диффузионное гало, что напрямую указывает на аморфизацию приповерхностной области. Выполненные на просвечивающем электронном микроскопе дифракционные исследования более глубоких (≈ 100 нм) приповерхностных слоев гидрогенизированного *n*-GaAs (рис. 2, *c*) показали, что дифракционная картина соответствует монокристаллическому GaAs. Следов аморфной

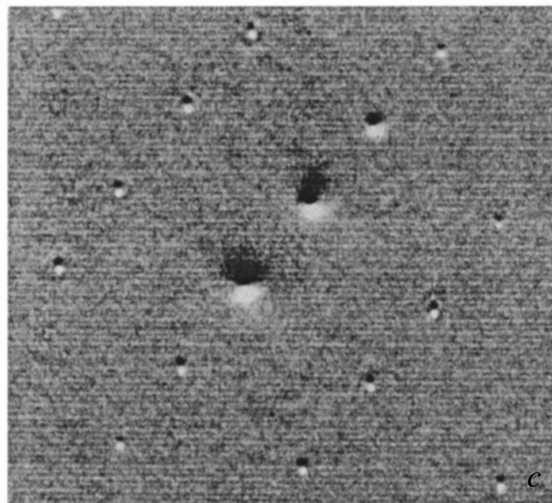
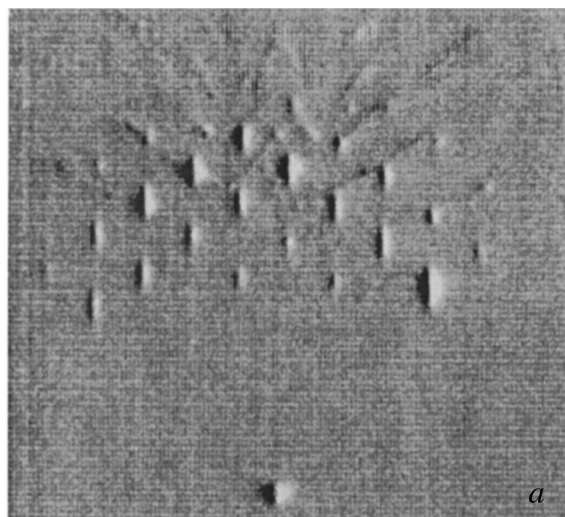


Рис. 2. Электронограммы на отражение от приповерхностной (≈ 7 нм) области образца *n*-GaAs: *a* — исходного, *b* — обработанного в атомарном водороде, *c* — электронограмма на просвет от приповерхностной (≈ 100 нм) области обработанного в атомарном водороде образца *n*-GaAs.

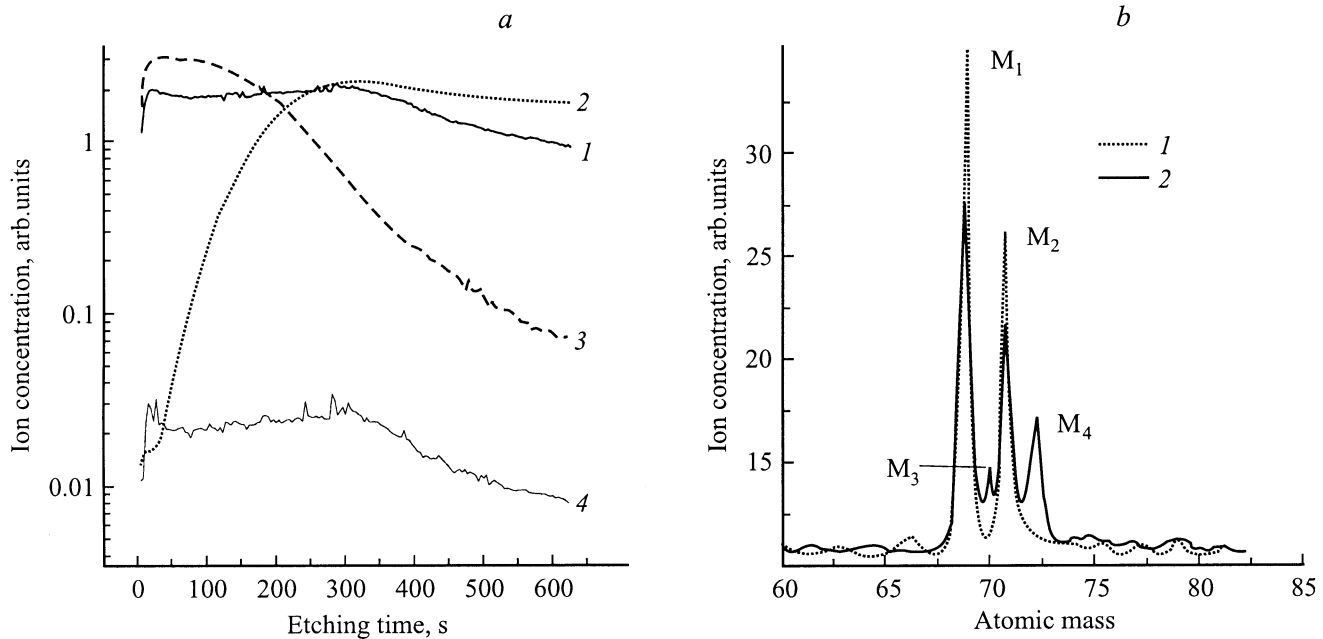


Рис. 3. Профили распределения концентрации положительных ионов H^+ (1), Ga^+ (2), Si^+ (3) и GaH^+ (4) в структуре $\text{SiO}_2/n\text{-GaAs}$ с пленкой SiO_2 толщиной 5 нм (а) и общий масс-спектр в интервале от 60 до 85 а.е.м. (б), M_1 — $^{69}\text{Ga}^+$, M_2 — $^{71}\text{Ga}^+$, M_3 — $(^{69}\text{Ga}^1\text{H})^+$, M_4 — $(^{71}\text{Ga}^1\text{H})^+$. 1 — масс-спектр исходного образца, 2 — масс-спектр образца, обработанного в атомарном водороде.

фазы при этом не наблюдается. Следовательно, аморфизация $n\text{-GaAs}$ при использованных режимах обработки в атомарном водороде локализована в тонком приповерхностном слое.

Отсутствие на электронограмме рис. 2, б дополнительных рефлексов говорит о том, что в приповерхностном слое $n\text{-GaAs}$ толщиной 7 нм твердый раствор внедрения водорода не образуется. Не происходит его образования и в объеме образца (рис. 2, с). Следовательно, несмотря на высокую концентрацию водорода в приповерхностной области [7,18,19], водородная подрешетка в $n\text{-GaAs}$ не образуется, а наблюдаемые рефлексы соответствуют атомным плоскостям GaAs . Поэтому можно сделать вывод, что изменение физико-химических свойств материала вблизи поверхности не связано с образованием твердого раствора внедрения водорода.

Можно предположить, что движущими силами в процессе аморфизации эпитаксиального $n\text{-GaAs}$ являются химические взаимодействия не дальнего, а ближнего порядка между атомами водорода, а также между атомами водорода и атомами основной матрицы кристалла. В пользу этого предположения частично свидетельствуют результаты работы [6], где высказано предположение, что АВ обработка может приводить к образованию димеров с участием атомов водорода на поверхности $n\text{-GaAs}$. Похожая ситуация наблюдалась ранее авторами [20] и на поверхности Si .

Выдвинутое предположение подтверждается результатами исследований методом вторичной ионной масс-спектрографии (ВИМС). Нами установлено, что в при-

поверхностном слое $n\text{-GaAs}$ водород действительно присутствует в виде соединений с галлием. В масс-спектре приповерхностной области гидрогенизированного образца (рис. 3, а, кривая 1) наряду с известными пиками, соответствующими ионам изотопов $^{69}\text{Ga}^+$ (M_1) и $^{71}\text{Ga}^+$ (M_2), наблюдаются дополнительные пики, соответствующие ионам $(^{69}\text{Ga}^1\text{H})^+$ (M_3) и $(^{71}\text{Ga}^1\text{H})^+$ (M_4).

По мере продвижения в глубь пленки SiO_2 интенсивность ионных токов $^{69}\text{Ga}^+$ и $^{71}\text{Ga}^+$ резко усиливается, что указывает на приближение к n -слою GaAs (рис. 3, б). Интенсивность же ионных токов $(^{69}\text{Ga}^1\text{H})^+$, $(^{71}\text{Ga}^1\text{H})^+$, как и $^1\text{H}^+$, остается практически без изменений. Если предположить, что образование гидридов Ga происходит во вторичном пучке, то с увеличением выхода ионов Ga^+ должно было наблюдаться и увеличение выхода GaH^+ , что противоречит полученным результатам. Это обстоятельство позволяет считать, что гидриды галлия действительно содержатся в приповерхностном слое, а не образуются во вторичном пучке после распыления.

Так как гидриды Ga наблюдались только в подвергнутых АВ обработке образцах, можно предположить, что процессы аморфизации приповерхностной области и образования гидридной фазы взаимосвязаны. Пока не удастся разделить, образование ли гидридной фазы в процессе АВ обработки инициирует процесс разрушения периодической структуры приповерхностной области эпитаксиального $n\text{-GaAs}$ и тем способствует ее аморфизации либо гидридная фаза образуется позже в уже аморфизированном слое.

4. Заключение

С применением сканирующей туннельной микроскопии и электронографии установлено, что обработка образцов эпитаксиального *n*-GaAs в атомарном водороде как при наличии, так и при отсутствии на поверхности *n*-слоя защитной пленки SiO₂ может приводить к аморфизации поверхности и тонкого (≈ 7 нм) приповерхностного слоя.

Несмотря на высокую концентрацию растворенного водорода в приповерхностном слое эпитаксиального *n*-GaAs, водородная подрешетка не образуется, т.е. формирование аморфной фазы в *n*-GaAs происходит не через образование промежуточной фазы на основе твердого раствора внедрения водорода.

Предполагается, что движущими силами в процессе аморфизации эпитаксиального *n*-GaAs являются химические взаимодействия ближнего порядка между атомами водорода, а также между атомами водорода и атомами основной матрицы кристалла. Предположение подтверждено результатами ВИМС исследований, где установлено, что аморфизация эпитаксиального *n*-GaAs сопровождается образованием вблизи поверхности эпитаксиального *n*-GaAs гидридной фазы галлия.

Список литературы

- [1] S.J. Pearton. J. Electron. Mater. (a), **14**, 737 (1985).
- [2] S.J. Pearton, E.E. Haller, A.G. Elliot. Appl. Phys. Lett., **44**, 684 (1984).
- [3] Э.М. Омеляновский, А.В. Пахомов, А.Я. Поляков. ФТП, **21**, 842 (1987).
- [4] Э.М. Омеляновский, А.В. Пахомов, А.Я. Поляков, А.В. Говорков, О.М. Бородина, А.С. Брук. ФТП, **22**, 1203 (1988).
- [5] Н.А. Торхов, С.В. Еремеев. ФТП, **34**, 186 (2000).
- [6] Н.А. Торхов, С.В. Еремеев. ФТП, **33**, 1209 (1999).
- [7] А.В. Панин, Н.А. Торхов. ФТП, **34**, 698 (2000).
- [8] A. Raccagnella, A. Callegari, E. Latta, M. Gasser. Appl. Phys. Lett., **55**, 259 (1989).
- [9] U.K. Chakrabarti, S.J. Pearton, W.S. Hobson, J. Lopata, V. Swaminathan. Appl. Phys. Lett., **57**, 887 (1990).
- [10] Y.G. Wang, S. Ashok. J. Appl. Phys., **75**, 2447 (1994).
- [11] В.Г. Божков, В.А. Кагадей, Н.А. Торхов. ФТП, **33**, 1343 (1998).
- [12] Y.G. Wang, S. Ashok. J. Appl. Phys., **75**, 2447 (1994).
- [13] Н.А. Торхов, В.Г. Божков. Поверхность, **8**, 100 (2001).
- [14] Н.А. Торхов, В.Г. Божков, В.А. Кагадей, И.В. Ивонин. Тез. докл. II Межд. конф. „Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах“ (Россия, Максимиха, 14–19 авг. 2000) с. 86.
- [15] В.А. Кагадей, Д.И. Проскуровский, О.Е. Троян. Патент России № 2088056.
- [16] N. Watanabe, T. Nittono, H. Ito, N. Kondo, Y. Nanishi. J. Appl. Phys., **73**, 8146 (1883).
- [17] В.А. Кагадей, Д.И. Проскуровский, С.Д. Редгер, Л.М. Ромась. Микроэлектроника, **27**, 10 (1998).
- [18] U.K. Chakrabarti, S.J. Pearton, W.S. Hobson, J. Lopata, V. Swaminathan. Appl. Phys. Lett., **57**, 887 (1990).

- [19] А.В. Пахомов, А.Я. Поляков, Э.М. Омеляновский, А.В. Говорков, О.М. Бородина, А.С. Брук. ФТП, **2**, 1203 (1988).
- [20] A. Watanabe, M. Unno, F. Hojo, T. Miwa. Jap. J. Appl. Phys., **10A**, 961 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

Amorphization of the near-surface field of epitaxial *n*-GaAs under the influence of atomic hydrogen

N.A. Torkhov, I.V. Ivonin, J.V. Chernikov

V.D. Kuznetsov Siberian Physico-technical Institute at Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

Abstract It has been found that the processing of samples of epitaxial *n*-GaAs, which initially contain a high surface quality, in atomic hydrogen both in the presence and in the absence of SiO₂ protective pellicle on the surface of the *n*-stratum can result in amorphization of both the surface and the thin ≈ 7 nm near-surface stratum, which is accompanied by the formation of a hydride phase. The lack of a hydrogenous sublattice in the near-surface stratum can indicate that the basic stimuli in the process amorphization of epitaxial *n*-GaAs are short-range chemical interactions between hydrogen atoms as well as between hydrogen atoms and those of the basic matrix of crystal.