## 06

# Повышение деградационной стойкости кристаллов полуизолирующего арсенида галлия плазменными обработками

# © Н.И. Клюй, А.И. Липтуга, В.Б. Лозинский, А.П. Оксанич, В.А. Тербан, Ф.В. Фомовский

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины, Киев E-mail: klyui@isp.kiev.ua

Кременчугский государственный университет им. Михаила Остроградского, Украина ОАО "Силикон", Светловодск, Украина

#### Поступило в Редакцию 13 июня 2012 г.

Исследование влияния обработки в плазме водорода на деградационную стойкость кристаллов полуизолирующего GaAs к воздействию высокочастотного электромагнитного поля и термическим обработкам. Спектры пропускания ИК-излучения образцов GaAs исследовались в спектральном интервале  $5-15\,\mu$ m при комнатной температуре. Показано, что пропускание кристаллов, прошедших обработку в плазме водорода, при последующем ВЧ-облучении не только не падало, как это наблюдалось для необработанного кристалла, но даже увеличивалось по сравнению с исходным кристаллом. Предложен механизм, объясняющий влияние обработки в плазме водорода на деградационную стойкость кристаллов и оптическое пропускание полуизолирующего GaAs в ИК-области и учитывающий релаксацию внутренних механических напряжений в приповерхностной области кристалла вследствие плазменной обработки.

Кристаллы полуизолирующего арсенида галлия, выращенного методом Чохральского (АГЧП), широко применяются в качестве подложек при производстве приборов СВЧ-электроники и интегральных схем [1,2]. Кроме того, этот материал используется при производстве оптических элементов для инфракрасной области спектра [1]. Для всех применений, несомненно, важным фактором является стабильность и устойчивость материала к различным активным воздействиям, включая термические обработки и электромагнитные поля [3]. Важной особенностью кристаллов GaAs является наличие в них внутренних механиче-

28

ских напряжений, релаксация которых под действием обработок сопровождается существенным изменением свойств кристалла [3–5]. Ранее было показано, что релаксация внутренних механических напряжений в GaAs может сопровождаться дополнительной генерацией структурных дефектов, что приводит к ухудшению характеристик кристалла, таких как структурное совершенство [4], электрические и оптические свойства [5]. В связи с этим актуальность работ, направленных на поиск технологических методов повышения стойкости кристаллов АГЧП к действию различных деградационных факторов, не вызывает сомнений.

В данной работе рассмотрено влияние обработки кристаллов полуизолирующего GaAs в плазме водорода на их деградационную стойкость к термическим обработкам и воздействию высококачественного электромагнитного поля.

Кристаллы АГЧП с ориентацией (100), легированные Cr (с удельным сопротивлением  $1 \cdot 10^7 \,\Omega \cdot cm$ ), были выращены методом Чохральского с жидкостной герметизацией Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследовались две серии образцов: необработанные — № 1 и обработанные в плазме водорода — № 2. Обработки в плазме водорода производились в плазменном реакторе установки PE-CVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) в следующих режимах: на протяжении 15 min при мощности ВЧ-разряда 175 W на частоте 13.56 MHz. Для обработки в ВЧ-электромагнитном поле использовалась та же установка, при этом исследуемая часть кристалла закрывалась маской, что исключало другое влияние на образец, кроме ВЧ-поля. Обработки производились в два этапа: 1-15 min при мощности плазмненого разряда 175 W, 2-47 min при мощности плазменного разряда 250 W. Последующий быстрый термический отжиг (БТО) этих образцов производился при 600°С в течение 30 s в инертной среде. Для исследования оптических свойств измерялись ИК-спектры пропускания на Фурье-спектрометре Infralum FT-801 в спектральном интервале  $5-15\,\mu$ m. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись в режиме счета фотонов с помощью автоматизированной установки, собранной на базе спектрометра ДФС-24. Для возбуждения использовался аргоновый лазер  $(\lambda = 488 \text{ nm})$ . Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены спектры ИК-пропускания исходного образца АГЧП до 1 после первого этапа ВЧ-обработки 2 и после двухэтапной ВЧ-обработки 3. Видно, что при увеличении времени обработки пропускание падает во всем исследуемом спектральном диапазоне практически



**Рис. 1.** Спектры пропускания ИК-излучения образцов GaAs: I — исходный образец, 2 — после ВЧ-обработки под маской (мощность разряда 175 W, давление газа 0.8 Тогг, время обработки 15 min, газ — водород); 3 — образец 2 после ВЧ-обработки под маской (мощность разряда 250 W, давление газа 0.8 Тогг, время обработки 47 min, газ — смесь CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>), 4 — образец 3 после термического отжига при T — 600°C, время обработки 30 s.

на одну и ту же величину, т.е. неселективно. Это свидетельствует о том, что под действием ВЧ-поля комплексы (например, примеснодефектные), имеющие свои полосы поглощения в ИК-области спектра, не образуются. Поэтому наблюдаемый эффект уменьшения пропускания связан, по-видимому, с общей структурной перестройкой кристалла АГ-ЧП. По нашему мнению, под воздействием ВЧ-поля, с учетом длительного времени экспозиции, кроме возбуждения электронной подсистемы имеет место частичный разогрев кристалла, как это наблюдалось ранее при кратковременной микроволновой (2.38 GHz) обработке [6]. В результате разогрева происходит релаксация внутренних механических напряжений, которая сопровождается генерацией дополнительных структурных дефектов, т. е. ухудшением структуры кристалла [4]. В результате пропускание падает приблизительно пропорционально времени экспозиции (рис. 1). Данный механизм подтверждается дополнительным экспериментом по влиянию быстрого термического отжига



**Рис. 2.** Спектры пропускания ИК-излучения образцов GaAs: 1 -исходный образец; 2 -после обработки в плазме водорода (мощность разряда 175 W, давление газа 0.8 Тогг, время обработки 15 min, газ — водород); 3 -образец 2 после ВЧ-обработки под маской (мощность разряда 250 W, давление газа 0.8 Тогг, время обработки 47 min, газ — смесь CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>); 4 -образец 3 после термического отжига при  $T - 600^{\circ}$ С, время обработки 30 s.

на свойства образца АГЧП, прошедшего двустадийную ВЧ-обработку. На рис. 1 (кривая 4) видно, что после отжига пропускание не только не восстанавливается, но катастрофически падает. Данный эффект обусловлен полной релаксацией внутренних механических напряжений в результате отжига через генерацию большого количества структурных дефектов.

Следующая часть работы была посвящена поиску путей повышения стойкости кристаллов АГЧП к воздействию ВЧ-излучения. Ранее [7] нами было показано, что плазменная обработка АГЧП перед осаждением просветляющего покрытия позволяет повысить пропускание структуры в ИК-области спектра. На рис. 2 приведены результаты исследования влияния ВЧ-обработки на свойства кристалла АГЧП, прошедшего предварительную обработку в плазме водорода. Видно, что после плазменной обработки наблюдается некоторое уменьшение пропускания, что, как отмечалось в [7,8], обусловлено ухудшением



**Рис. 3.** Спектры КРС образцов GaAs: *1* — исходный; *2* — после обработки в плазме водорода. Пунктиром показаны результаты подгонки с использованием гауссианов.

Параметры подгонки спектров комбинационного рассеяния света образцов GaAs гауссианами

Образец GaAs	Площадь пика, a.u.	Положение максимума полосы, ст <sup>-1</sup>	Полуширина полосы, ст <sup>-1</sup>
Исходный *	1808.1	292.64	4.1073
После обработки в H <sup>+</sup>	1635.4	291.62	4.4308

\* Для ненапряженного кристалла GaAs положение полосы КРС на LO фононе — 291.3 ст<sup>-1</sup> [9].

структуры приповерхностного слоя в результате радиационного воздействия. Этот вывод подтверждается результатами измерения спектров КРС, представленными на рис. 3. Действительно, из рис. 3 и таблицы, в которой приведены результаты подгонки экспериментальных спектров КРС гауссианами, видно, что после плазменной обработки полуширина спектра КРС увеличивается вследствие генерации радиационных дефектов в приповерхностном слое АГЧП во время обработки. Еще одним

очень важным результатом воздействия водородной плазмы является релаксация внутренних механических напряжений в приповерхностном слое АГЧП. Этот эффект проявляется в сдвиге полосы в спектре КРС после обработки от 292.64 до 291.62 ст-1. Отметим. что последнее значение очень близко к положению пика в спектре КРС, обусловленного рассеянием на LO фотоне, ненапряженного кристалла GaAs — 291.3 сm $^{-1}$  [9]. После плазменной обработки кристалл АГЧП закрывался маской и подвергался ВЧ-обработке в режиме № 2 (47 min). Важно отметить, что пропускание кристалла после ВЧ-обработки не только не упало, как это наблюдалось для образца № 1 (кривая 3, рис. 1), но и несколько увеличилось (кривая 3, рис. 2), даже по сравнению с исходным кристаллом (кривая 1, рис. 2). Данный эффект, очевидно, связан с релаксацией внутренних механических напряжений в приповерхностном слое АГЧП в результате плазменной обработки. При этом отрелаксированный слой в процессе дальнейшей ВЧ-обработки и релаксации напряжений во всем объеме кристалла может выступать в качестве геттера генерируемых в объеме дефектов. Этому будет способствовать существующий градиент механических напряжений от объема к поверхности АГЧП. Кроме того, при ВЧ-обработке может происходить аннигиляция геттерируемых дефектов из объема с дефектами, образовавшимися при плазменной обработке в приповерхностном слое. Также очевидно, в процессе ВЧ-обработки происходит отжиг радиационных дефектов в приповерхностном отрелаксированном слое. Таким образом, плазменная обработка приповерхностного слоя АГЧП, приводящая к релаксации в нем внутренних механических напряжений, позволяет существенно повысить деградационную стойкость кристаллов АГЧП к воздействию ВЧ-облучения. Отметим, что БТО образца, прошедшего плазменную и ВЧ-обработку, все же приводил к ухудшению пропускания кристалла АГЧП во всем исследуемом спектральном диапазоне (кривая 4, рис. 2). Очевидно, что в этом случае эффект обусловлен релаксацией напряжений и генерацией дефектов не только в приповерхностном слое, но и во всем объеме кристалла. Вместе с тем из рис. 1, 2 видно, что в результате применения плазменной обработки уменьшение пропускания в результате отжига все же существенно меньше, нежели в необработанном кристалле. Определенные из измеренных спектров значения интегрального пропускания исследованных образцов свидетельствуют, что интегральное пропускание необработанного образца (№ 1) после двухэтапной ВЧ-обработки (кривая 3, рис. 1) падает в 1.14 раза, тогда как пропускание обработанного в плазме

водорода образца (Nº 2) после длительной ВЧ-обработки (47 min) (кривая 3, рис. 2) возрастает в 1.02 раза. Полоса, наблюдаемая во всех спектрах ИК-пропускания в области 13  $\mu$ m, обусловлена, вероятно, наличием примеси кремния в GaAs [7].

Обсуждаемые механизмы релаксации внутренних механических напряжений и изменения структурного совершенства кристаллов АГЧП были подтверждены предварительными экспериментами, выполненными методом рентгеновской дифракции. Соответствующие результаты после обработки и анализа будут представлены позднее.

Таким образом, в работе предложен метод повышения деградационной стойкости кристаллов АГЧП к воздействию ВЧ-облучения, основанной на применении обработки в плазме водорода, приводящей к релаксации внутренних механических напряжений в приповерхностном слое кристалла. Результатом такой обработки является увеличение ИК-пропускания обработанного в плазме АГЧП даже по сравнению с исходным образцом, в то время как пропускание необработанного АГЧП катастрофически падает после ВЧ-облучения.

Авторы благодарны доктору физ.-мат. наук В.А. Юхимчуку за проведение исследований спектров КРС.

## Список литературы

- [1] Moss T.S., Burrell G.J., Ellis B. Semiconductor Opto-Electronics. Butterworth&Co (Publishers) Ltd, 1973.
- [2] Кладько В.П., Крыштаб Т.Г., Семенова Г.Н., Хазан Л.С., Башевская О.С. // ФТТ. 1991. Т. 33. В. 11. С. 3192.
- [3] *Atanassova E.D., Belyaev A.E., Konakova R.V.* Effect of active actions on the properties of semiconductor materials and structures. Kharkiv, 2007.
- [4] Kryshtab T.G., Lytvyn P.M., Mazin M.A., Prokopenko I.V. // Металлофизика и новейшие технологии. 1997. Т. 19. № 5. С. 21.
- [5] Markov A.V., Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Bolsheva Y.N., Govorkov A.V., Sharonov B.N. // Solid-State Electronics. 2002. V. 46. P. 269.
- [6] Belyaev A.E., Venger E.F. Effect of microwave and laser radiations on the parametrs of semiconductor structures. Kiev, 2002.
- [7] Клюй Н.И., Липтуга А.И., Лозинский В.Б., Лукьянов А.Н., Оксанич А.П., Тербан В.А. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 13. С. 27.
- [8] Pincık E., Jergel M., Falcony C., Ortega L., Ivanco J., Brunner R., Kucera M. // Thin Solid Films. 2003. V. 433. P. 108.
- [9] Whitaker M.F., Dunstan D.J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 2861.