

06;12

©1993 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА ПРИПОВЕРХНОСТНУЮ ОБЛАСТЬ GaAs НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК SiO₂, Si₃N₄ И МАЛЫХ ДОЗ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

С.А.Васильковский, И.Иванчо

Методом комбинационного рассеяния света исследовалась приповерхностная область GaAs, влияние на нее нанесения диэлектрических пленок (SiO₂Si₃N₄) и γ -излучения Co⁶⁰. Нанесение на поверхность GaAs пленок диэлектриков приводит к уширению LO-фононного пика без значительного частотного сдвига. Облучение структур диэлектрик-GaAs γ -квантами дозами 10⁵ Р для SiO₂ и 10⁶ Р для Si₃N₄ приводит к сужению этих пиков, отсутствующему при других дозах облучения. Это объясняется радиационно-стимулированным упорядочением приповерхностного слоя GaAs. Рассмотрены возможные механизмы дефектообразования, приводящие к уширению LO-фононного пика при нанесении пленок SiO₂ различными технологическими методами. В работе также исследовалось влияние времени травления *in situ* в плазме H₂ на приповерхностную область GaAs при нанесении Si₃N₄ методом магнетронного распыления. Наблюдаемое сужение пика плазмон-LO-фононной моды при облучении γ -квантами дозой 10⁵ Р структуры n⁺⁺-i-GaAs связывается с увеличением подвижности (на 20%) в n-слое. Из сравнительного анализа дозовых зависимостей полуширин LO-фононных пиков свободной поверхности GaAs и структур с диэлектриком делается вывод о возможности использования интерфейса диэлектрик-GaAs в качестве эффективного геттера дефектов приповерхностной области GaAs.

Развитие технологии изготовления быстродействующих БИС (большая интегральная схема) на основе арсенида галлия, имеющего по сравнению с кремнием низкую термическую стойкость и не образующего устойчивых диэлектрических соединений, необходимых в технологическом процессе, ставит задачу исследования границы раздела диэлектрик-полупроводник в ряд актуальных.

Нанесение диэлектрических пленок приводит к дополнительному дефектообразованию на границе раздела и возникновению в кристалле упругих и пластических деформаций, уровень которых зависит как от типа диэлектрика, так и от технологии его нанесения. Для получения минимальных нарушений приповерхностной области полупроводника необходимо выбор оптимальных методов нанесения диэлектрика и улучшения структурного совершенства границы раздела, что невозможно без использования физических методов исследования, по возможности не разрушающих. К таким методам относятся оптические и, в частности, метод

Таблица 1. Данные о структурах SiO₂-GaAs

Номер образца	Метод нанесения SiO ₂	Толщина слоя SiO ₂ , мкм
1	ВЧ плазма, T = 250° C, 60 мин	0.25-0.27
2	Оксин-3, T = 350° C, 15 мин	0.36
3	Разложение	0.36-0.4
4	тетраэтоксилана при T = 650° C, 2.5-3 ч	0.25-0.3
5	Низкотемпературная плазма: тетраметоксилан+ +(Ar+O ₂), T = 20° C, 15 мин	0.36
6	Без SiO ₂	-

комбинационного рассеяния света, позволяющий получать информацию о структурном совершенстве, механических напряжениях и электрических параметрах тонких слоев полупроводника.

В данной работе методом комбинационного рассеяния света исследовалась приповерхностная область GaAs, влияние на нее γ -излучения Co⁶⁰ и нанесения пленок SiO₂, Si₃N₄. Для нанесения SiO₂ использовались автоэпитаксиальные структуры n - n^{++} -GaAs (100), полученные методом газофазовой эпитаксии. Концентрация носителей в верхнем n -слое составляла $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и в n^{++} -подложке $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Толщины слоев были 0.6-1 и 300 мкм соответственно. Данные о толщинах диэлектрических слоев и методах их получения приведены в табл. 1.

Пленки Si₃N₄ были получены методом магнетронного распыления. Все образцы, за исключением № 1, перед нанесением Si₃N₄ подвергались травлению in situ в плазме H₂ для удаления собственного окисла GaAs. В табл. 2 приведены данные о времени плазменного травления и толщинах диэлектрика. В качестве подложек для нанесения пленок нитрида кремния использовался компенсированный Cr полуизолирующий арсенид галлия ориентации (100).

В работе также исследовались образцы n^{++} - i -GaAs с верхним слоем толщиной 0.3 мкм, выращенным на полуизолирующей подложке.

Спектры комбинационного рассеяния измерялись без удаления слоя диэлектрика при комнатной температуре в геометрии рассеяния — “на

Таблица 2. Данные о структурах Si₃N₄-GaAs

Номер образца	Время травления в плазме H ₂ , мин	Толщина слоя Si ₃ N ₄ , нм
1	4	25
2	10	31
3	14	29
4	-	29
5	Без Si ₃ N ₄	-

отражение" при угле падения, близком к углу Брюстера, который для образцов со слоем диэлектрика равен 54° (SiO_2) и 62° (Si_3N_4). Возбуждение осуществлялось линией Ar^+ лазера с $\lambda = 488$ нм.

Результаты и обсуждение

В спектре комбинационного рассеяния первого порядка монокристаллов GaAs (100) в геометрии рассеяния назад, согласно правилам отбора, разрешено появление полосы, соответствующей рассеянию на продольных оптических (LO) фононах решетки GaAs. Однако в спектрах исследуемых образцов (рис. 1, кривая a) присутствовало два пика с частотами 267 и 291 см^{-1} , соответствующих рассеянию на TO - и LO -оптических фононах кристаллической решетки GaAs. Наблюдаемое слабое рассеяние на TO -фононах в данной геометрии запрещено правилами отбора, невыполнение которых может быть вызвано отклонением геометрии эксперимента от геометрии рассеяния назад.

Под приповерхностным в работе понимается слой, формирующий сигнал рассеяния. Его толщина d определяется коэффициентом поглощения арсенида галлия α ($d = 1/2\alpha$) и для $\lambda = 488$ нм составляет 70 нм.

Частотное положение и полуширина Γ LO -фононного пика определяются наличием деформаций и дефектов кристаллической решетки. К уширению LO -фононного пика (увеличению Γ) приводят практически все виды дефектов кристаллической решетки, вызывающие дополнительное затухание оптических фононов.

После нанесения пленки SiO_2 происходит уширение LO -фононного пика GaAs (рис. 2) без значительного его частотного сдвига (± 0.2 см^{-1}). Наибольшее значение Γ наблюдалось для образца 3, полученного методом высокотемпературного разложения тетраэтоксилана при $T = 650^\circ \text{C}$. Для образца с более тонкой пленкой, выращенной в тех же условиях (образец 4), уширение линии меньше, что свидетельствует о влиянии толщины пленки либо времени ее роста на дефектность приповерхностного слоя арсенида галлия. Наименьшее значение Γ , практически не отличающееся от значений, полученных для свободной поверхности GaAs, зарегистрировано у образцов, полученных при относительно низких температурах на установке низкотемпературной плазмы (образец 5) и ОКЦИН-3 (образец 2). Полуширина Γ для образца, полученного методом ВЧ плазмы, занимает промежуточное значение среди образцов, полученных методом высокотемпературного разложения тетраэтоксилана.

Рассмотрим наиболее характерные процессы, происходящие при нанесении пленки SiO_2 , приводящие к образованию дефектов на границе раздела и, как следствие, к уширению линии, связанной с рассеянием на LO -фононах.

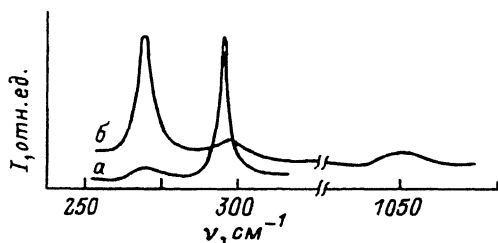


Рис. 1. Типичные спектры КРС.

a — образцов, представленных в табл. 1 и 2;
 b — образцов n^{++} -i-GaAs.

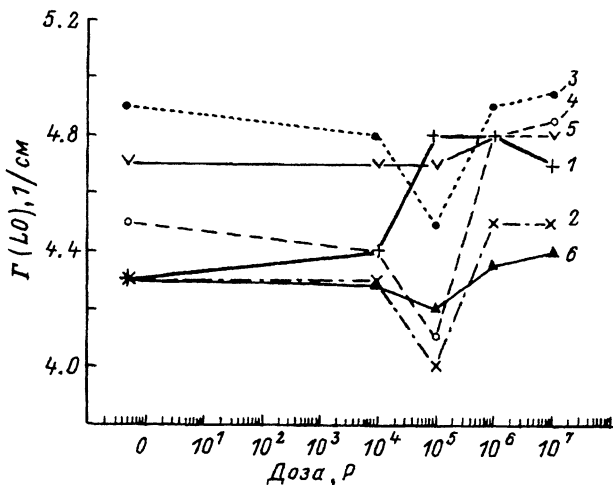


Рис. 2. Дозовые зависимости полуширин Γ LO -фонных пиков образцов SiO_2 -GaAs.

1 — GaAs без SiO_2 ,
2-6 — образцы 2-6 соответственно.

При повышенных температурах происходит разложение GaAs [1] и в связи с тем, что коэффициент диффузии Ga в SiO_2 на несколько порядков больше, чем As [2], галлий легко диффундирует в растущую пленку, а мышьяк накапливается на границе раздела. В результате этого нарушается стехиометрия и увеличивается плотность дефектов в приповерхностной области GaAs за счет диффузии неравновесных вакансий Ga в глубь кристалла.¹ Различие ТКР (температурный коэффициент расширения) пленки и подложки также может приводить к образованию дефектов в приповерхностном слое полупроводника.

При низкотемпературном плазмо-химическом и ВЧ нанесении SiO_2 к уширению линии могут приводить радиационные повреждения поверхности полупроводника при бомбардировке частицами разряда плазмы, определяемые их энергией.

Нанесение пленки нитрида кремния также приводит к уширению LO -фонного пика GaAs. Наименьшие значения уширения соответствуют образцам, не подвергавшимся обработке в плазме H_2 (образец 4) и с минимальным временем травления (образец 1). Увеличение времени травления вызывает дальнейшее уширение LO -фонного пика (табл. 2). Эти экспериментальные данные могут свидетельствовать о нарушении поверхностного слоя GaAs плазмой H_2 либо о возникновении последнего в процессе роста пленки нитрида кремния; в этом случае пленка собственного аморфного окисла является буфером между подложкой GaAs и растущей пленкой Si_3N_4 , уменьшающим величины деформаций на границе раздела и плотность дислокаций в этой области.

При возбуждении комбинационного рассеяния света излучением $\lambda = 514.5$ нм, для которого $d = 105$ нм, значения Γ были одинаковы для всех образцов с пленкой Si_3N_4 и равны минимальным значениям Γ (образцы 1,4) при возбуждении линией лазера с $\lambda = 488$ нм, что свидетельствует о том, что область с максимальными нарушениями лежит на глубинах до 70 нм.

¹ Известно, что термообработка в течение 2 ч при температуре $450^\circ C$ приводит к образованию нарушенного слоя 20 нм [3].

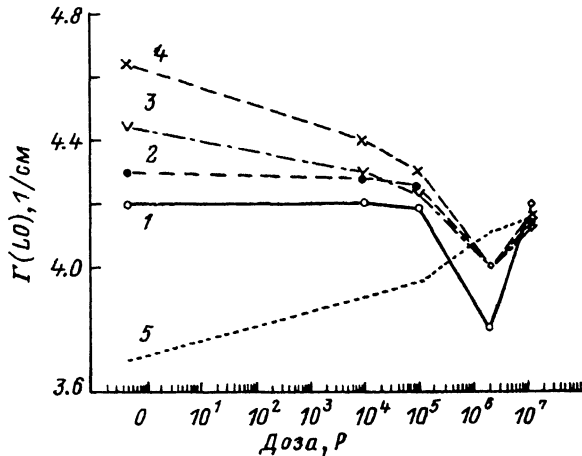


Рис. 3. Дозовые зависимости полуширин Γ LO -фононных пиков образцов Si_3N_4 -GaAs.

1 — образец 4, 2 — образец 1,
3 — образец 2, 4 — образец 3,
5 — GaAs без Si_3N_4 .

Как видно из рис. 2, облучение γ -квантами приводит к изменению полуширин LO -фононных пиков в спектрах рассеяния исследуемых образцов. Так, для структур SiO_2 -GaAs при дозе облучения 10^5 Р наблюдается их сужение. Это справедливо для всех образцов с пленкой SiO_2 , за исключением образца, полученного на установке ВЧ плазмы. При облучении структур Si_3N_4 -GaAs (рис. 3) наблюдается уменьшение значения Γ , достигающее максимума при дозе 10^6 Р. Следует также отметить уменьшение разброса значений Γ для различных образцов после облучения. Дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к возрастанию полуширин LO -фононных пиков.

Наличие минимума дозовой зависимости Γ может быть объяснено проявлением в спектрах рассеяния эффекта малых доз, заключающегося в переходе твердого тела из термодинамически неравновесного состояния в более равновесное при облучении малыми дозами ионизирующего излучения [4–6], при которых данный эффект может преобладать над деградационными процессами, связанными с накоплением радиационных дефектов. Следует отметить, что наличие внутренней поверхности границы раздела, имеющей отличные от объема полупроводника свойства, приводит к усилению физико-химических процессов на границе раздела [5] и, в частности, к радиационно-стимулированному геттерированию дефектов из приповерхностного слоя полупроводника в область границы раздела и диэлектрика, что и проявляется в сужении пика рассеяния LO -фононов.

Рассмотрим влияние γ -облучения на спектры комбинационного рассеяния свободной поверхности GaAs. Дозовые зависимости Γ образцов без слоя диэлектрика показаны на рис. 2 и 3, а образца с сильно легированным верхним слоем (n^{++} -i-GaAs) — на рис. 4. Видно, что γ -облучение приводит к увеличению полуширин LO -фононных пиков всех исследуемых образцов.

Различие в поведении Γ для свободной поверхности и системы диэлектрик-полупроводник может быть вызвано разнообразием геттеризирующих свойств. В случае диэлектрика радиационные и собственные дефекты, диффундирующие из приповерхностного слоя полупроводника, могут накапливаться в тонком ($\ll d$) интерфейсном слое и ча-

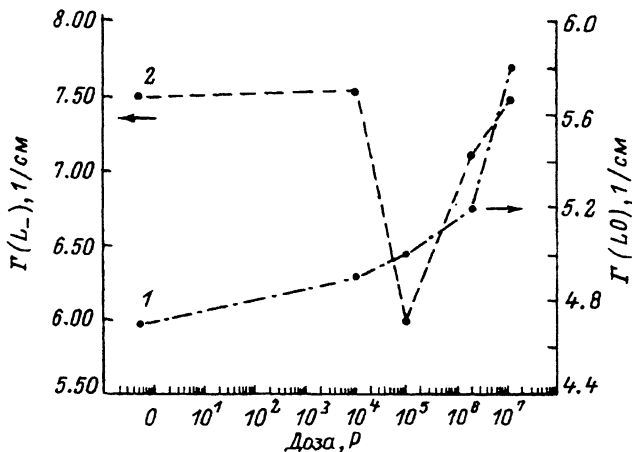


Рис. 4. Дозовые зависимости полуширин LO -фононного (1) и плазмон- LO -фононного (2) пиков образца $n^{++}-i\text{-GaAs}$.

стично поглощаться пленкой диэлектрика, не давая существенного вклада в сигнал, что подтверждается меньшими значениями Γ для системы диэлектрик-полупроводник по сравнению со свободной поверхностью GaAs при оптимальных дозах облучения. Следует также отметить, что эффект радиационного упорядочения для свободной поверхности, являющейся менее дефектной, проявляется слабее и лежит в области меньших доз [5].

В спектре комбинационного рассеяния (рис. 1, кривая б) образца $n^{++}-i\text{-GaAs}$ кроме LO -фононного пика (291.5 см^{-1}) также присутствовали пики на частотах 267 (в запрещенной для TO -фона поляризации) и 1050 см^{-1} , соответствующие рассеянию на нижней ветви L_- и верхней ветви L_+ смешанных плазмон- LO -фононных мод [7]. Частотное положение моды L_- при $N > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ практически не зависит от концентрации носителей, а ее интенсивность и полуширина определяются параметрами плазмы свободных носителей: частотой плазменных колебаний ω_p и феноменологическим параметром затухания $\gamma \sim 1/\mu$ [8], где μ — подвижность свободных носителей. Частота моды L_+ определяется для случая $N > 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n\text{-GaAs}$ следующим выражением:

$$\omega_+(\text{см}^{-1}) \approx \omega_p = 3.476 \cdot 10^7 \sqrt{N (\text{см}^{-3})}. \quad (1)$$

Концентрация носителей в верхнем n^{++} -слое, определенная из (1), равна $N \sim 9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При облучении частотное положение L_+ , а следовательно, и концентрация носителей существенно не меняются. Однако изменяется полуширина моды L_- (рис. 4). Так, при дозе 10^5 Р наблюдается уменьшение Γ_{L_-} на 20%, что свидетельствует об увеличении подвижности приблизительно на ту же величину. Полученный результат коррелирует с данными по электроотражению (ЭО) [6]. Наблюдаемое сужение полос ЭО при облучении γ -квантами дозой $7 \cdot 10^5 \text{ Р}$ структур $n^+-n-n^{++}\text{-GaAs}$ объяснялось структурно-примесным упорядочением, которое привело к увеличению подвижности электронов с 3200 до $3800 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (на 16%) в n^+ -слое.

Эффект радиационного упорядочения наблюдался для структур диэлектрик (SiO_2 , Si_3N_4)–GaAs в интервале доз 10^5 – 10^6 Р и проявлялся в спектрах в сужении пиков LO-фононов, вызванном уменьшением затухания оптических фононов на дефектах кристаллической решетки. Сравнение данных облучения свободной поверхности GaAs и структур с диэлектриком позволяет сделать вывод о возможности использования интерфейса диэлектрик–GaAs в качестве эффективного геттера дефектов приповерхностной области полупроводника. Таким образом, нанесение диэлектрика с последующими радиационной обработкой γ -квантами (оптимальной для данной системы дозой) и удалением слоя диэлектрика приводит к уменьшению концентрации дефектов в приповерхностном слое GaAs.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что метод комбинационного рассеяния света обладает достаточной информативностью и может быть успешно использован для исследования структур диэлектрик–GaAs и оптимизации технологического процесса получения диэлектрических покрытий на GaAs, включая выбор диэлектрика, метода его нанесения и последующей обработки структуры для получения приповерхностного слоя GaAs с минимальными структурными нарушениями, в частности, из исследованных способов получения SiO_2 покрытий следует отдать предпочтение низкотемпературным с последующей радиационной обработкой.

Авторы выражают благодарность Ю.А.Тхорику и Р.В.Конаковой за полезные обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] Немошкаленко В.В., Альошин В.Г., Семашко О.М. // Вісник АН УРСР. 1987. № 8. С. 16–26.
- [2] Grezzo M., Brown D.M. // J. Electrochem. & Soc. 1973. Vol. 120. N 1. P. 148–164.
- [3] Бедный Б.И., Бенедиктов Ю.А., Калинин А.Н., Карпович П.А. // Изв. вузов. Физика. 1980. № 3. С. 30–34.
- [4] Шалаев А.М., Адаменко А.А. Радиационно-стимулированное изменение электронной структуры. М.: Атомиздат, 1977. 176 с.
- [5] Дмитрук М.Л., Конакова Р.В. // Вісник АН УРСР. 1989. № 6. С. 18–30.
- [6] Борковская О.Ю. и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 10. С. 1977–1982.
- [7] Mooradian A., Wright G.B. // Phys. Rev. Lett. 1966. Vol. 16. N 22. P. 999–1001.
- [8] Gargouri M., Prevot B., Schwab C. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. N 9. P. 3902–3911.

Институт полупроводников
Киев

Институт физической электроники Словацкой АН,
ЧСФР

Поступило в Редакцию
3 июня 1993 г.

В окончательной редакции
29 января 1993 г.