

05;06;12

Связь электронных свойств границы раздела фаз с межфазными взаимодействиями в гетероструктурах NbN–GaAs

© А.А. Беляев¹, И. Готовы², Е.Ф. Венгер¹, В.Г. Ляпин¹,
Р.В. Конакова¹, В.В. Миленин¹, Ю.А. Тхорик¹, Г.Н. Кашин³

¹ Институт физики полупроводников АН Украины,
252650 Киев, Украина

² Словацкий технический университет,
Братислава, Словакия

³ Институт химии поверхности АН Украины,
Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 13 августа 1996 г.)

Исследовались особенности контактообразования в системе NbN–GaAs при изменении структурно-фазового состояния металлического конденсата. Показано, что роль химического фактора в процессах контактообразования снижается с возрастанием степени структурного совершенства сплава NbN. Обсуждаются причины соответствующих изменений в электронной структуре границы раздела, вызванных фазовым переходом NbN–Nb₄N₃. До и после отжига в вакууме при $T = 850^\circ\text{C}$ в течение 10 с измерены оже-спектры и вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики поверхностно-барьерных структур NbN–GaAs.

Введение

Несмотря на активные усилия, предпринимаемые по выяснению особенностей взаимодействий между металлами и широко используемыми на практике полупроводниками, до настоящего времени не существует универсальной модели, способной количественно описать или предсказать параметры формирующегося барьера Шоттки. Такое состояние проблемы обусловлено чрезвычайной сложностью процессов, протекающих при конденсации металлов на полупроводник. К числу таковых в общем случае можно отнести диффузионное перемешивание и химические взаимодействия между компонентами гетеропары, приводящие к химической гетерогенности межфазной границы, образованию и распаду твердых растворов (сплавов) в переходном слое контакта. Интенсивность и направленность этих процессов, а также структурное состояние продуктов реакций не могут быть предсказаны на основе объемных диаграмм состояния из-за отличия термодинамических постоянных на поверхности полупроводников от соответствующих значений в объеме. Нарушение симметрии, изменение силовых постоянных атомов вблизи поверхности полупроводника, наличие электрических и механических полей в реакционной зоне контакта вызывают значительные изменения термодинамических и кинетических параметров взаимодействующих фаз.

Все это дает основания полагать, что процессы взаимодействия между металлом и полупроводником зависят не только от физико-химического состояния поверхности полупроводника, но в значительной степени обусловлены состоянием пленочного конденсата, его структурно-морфологическими характеристиками, "реактивностью", которые могут изменять интенсивность диффузионных процессов и фазообразование в контакте, следствием

чего является возникновение переходных областей с отличными от контактирующих фаз структурой и химическим составом [1–5]. Для экспериментального обоснования сделанных выше заключений в данной работе исследовалось влияние структурно-фазового состояния металлического конденсата на характеристики контакта Шоттки NbN–GaAs.

Методика эксперимента

Слои NbN ($d \cong 100\text{--}150\text{ nm}$) получали реактивным распылением Nb (чистоты 99.95%) в смеси аргона и азота на подложки n -типа GaAs:Te ($n \cong 5 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$) с ориентацией поверхности (100) [5]. Перед напылением подложки подвергались травлению в $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ и химической очистке в растворе (1 : 10) $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$.

Для исследования структуры пленок нитрида ниобия был использован рентгенофазовый анализ. Данные о физико-химическом составе поверхности подложек, подготовленных под напыление, получали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Характер распределения атомных компонент в гетероструктурах NbN–GaAs определялся методом послойного оже-анализа. Электрические параметры поверхностно-барьерных переходов исследовались методом вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик. Диодные и тестовые структуры подвергались отжигу 10 с при $T = 800\text{--}950^\circ\text{C}$ в вакууме.

Результаты и их обсуждение

Типичные фотоэлектронные спектры арсенида галлия после химической обработки и промывки диоинирированной водой свидетельствуют, что доминирующе

щими фазами на поверхности GaAs, подготовленной к напылению, являются Ga_2O_3 (энергия связи $2p3/2$ электронов Ga $E_{\text{св}} \approx 1118.4\text{--}1118.9\text{ eV}$), мышьяк ($E_{\text{св}} \approx 40.7\text{--}41.6\text{ eV}$) и As_2O_3 ($E_{\text{св}} \approx 44.2\text{ eV}$). Отношение концентрации Ga:As меньше стехиометрического (≈ 0.9), а содержание кислорода в приповерхностном слое достигает 80% at.

Результаты магнетронного напыления слоев нитрида ниобия на такую химически гетерогенную поверхность по данным рентгеноструктурного анализа зависят от содержания азота в рабочей газовой смеси. При содержании азота менее 5 и более 20% дифракционный фазовый анализ не выявил кристаллических фаз, соответствующих стехиометрическим модификациям нитрида ниобия. Структура пленок при этом аморфная. Для промежуточных концентраций азота осаждаемые слои обладали поликристаллической структурой и состояли из зерен фазы NbN с гранцентрированной кубической решеткой, постоянная которой изменяется в зависимости от концентрации азота в пленке. Учитывая, что отношение атомных радиусов азота и ниобия 0.59 и малую растворимость азота в ниобии, осажденные в этих условиях слои по своим физико-химическим свойствам являются типичными фазами внедрения.

Отжиг при температуре 850°C приводит к кристаллизации аморфных слоев (AC) нитрида ниобия в гранцентрированную кубическую фазу NbN для пленок, полученных при содержании азота 5%, и тетрагональную фазу для слоев, полученных при высоких ($\approx 20\%$) концентрациях азота в рабочей смеси. Таким образом, слои нитрида ниобия на GaAs в зависимости от содержания азота в рабочей смеси претерпевают различные структурные превращения в одинаковых условиях отжига, что указывает на различие процессов зародышеобразования и роста слоев в этих условиях.

При отжиге поликристаллических слоев с доминирующей фазой NbN наблюдался структурный переход с образованием фазы Nb_4N_3 .

Ни в одном случае не были уверенно идентифицированы промежуточные фазы, включающие компоненты подложки полупроводника и примеси — кислород и углерод. Этот вопрос нуждается в дальнейшем подробном исследовании.

Таким образом, по представленным выше результатам структурно-фазового анализа напыленных слоев, изготовленных при фиксированной мощности разряда и различных содержаниях азота в рабочем газе и последующим отжиге исследованные образцы можно разделить на три группы. В I группу входят образцы, полученные при 5%-ном содержании N_2 в рабочей смеси. Их отжиг при 850° в течение 10s сопровождается структурным переходом аморфный слой-фаза NbN. II группа состоит из структур, полученных при 15%-ном N_2 . Для них характерен фазовый структурный переход NbN- Nb_4N_3 . III группа включает структуры, сформированные при 20%-ном N_2 , отжиг которых сопровождается кристаллизацией аморфной пленки нитрида ниобия в фазу Nb_4N_3 .

На рис. 1 представлены результаты электрофизических исследований поверхностно-барьерных структур на основе нитрида ниобия, подвергнутых высокотемпературному отжигам. Как следует из приведенных зависимостей, параметры барьера Шоттки и их термическая стабильность зависят от условий приготовления контактов. Особенно сильно это проявляется в характеристиках обратных токов диодных структур, которые могут изменяться на несколько порядков.

Можно выделить два фактора, изменяющие электронную структуру гетерограницы как в процессе ее формирования, так и последующих отжигов: химический, связанный с образованием новых продуктов при взаимодействии компонентов, образующих гете-

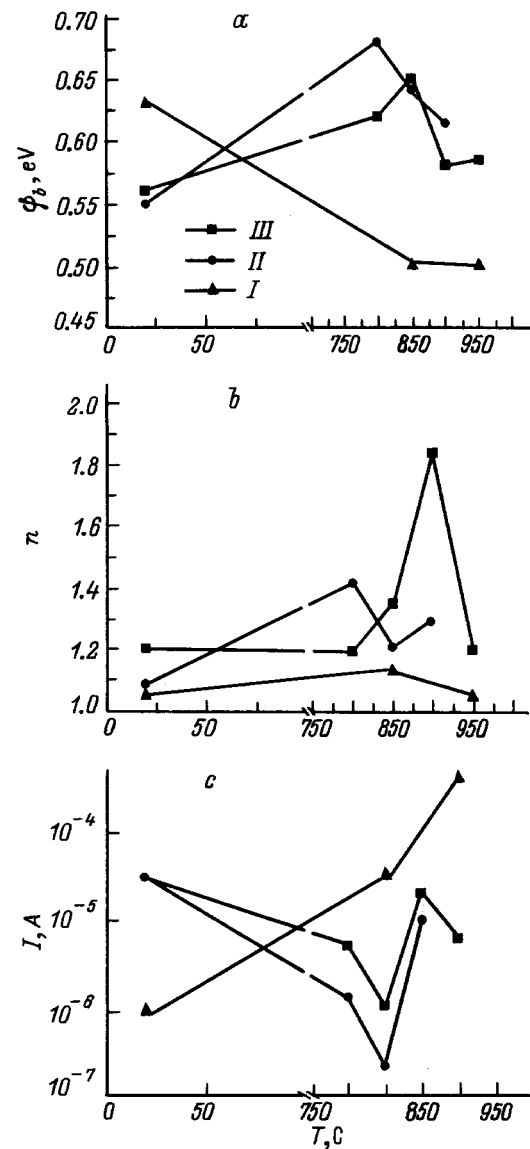


Рис. 1. Зависимость высоты барьера Шоттки NbN-GaAs (a), фактора идеальности (b) и величины обратного тока при $U_{\text{обр}} = 0.4\text{ В}$ (c) от температуры отжига для образцов типа I, II, III.

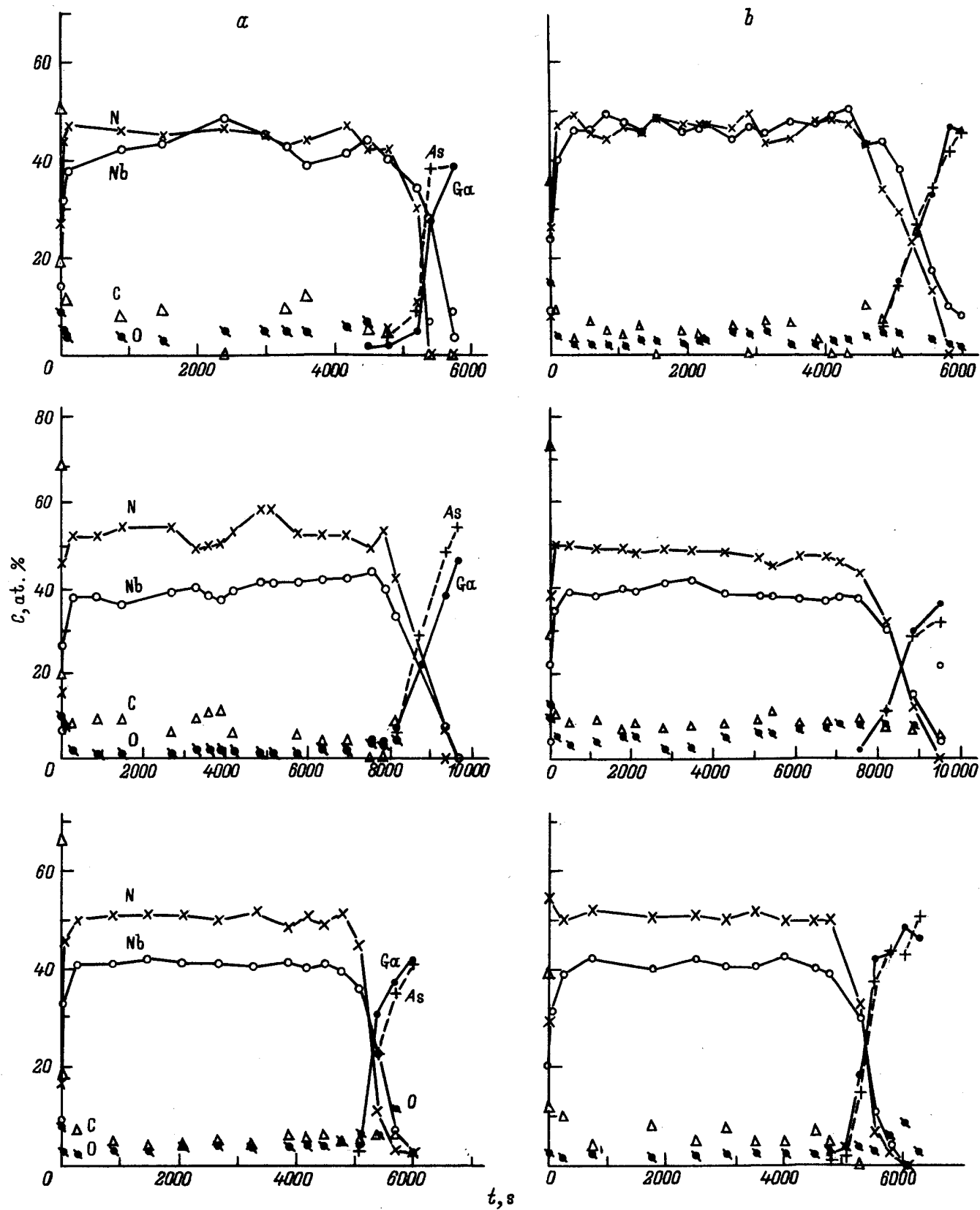


Рис. 2. Профили распределения примесей в контакте NbN-GaAs (тип I — верхний, II — средний, III — нижний). a — исходный, b — после отжига при $T = 850^\circ\text{C}$ (10s).

ропару, и структурный, обусловленный особенностями встраивания пленочного конденсата в решетку полупроводника.

Для оценки влияния первого фактора были исследованы методом послойного оже-анализа распределения элементов в гетеропереходах (рис. 2). Как следует из представленных данных, отсутствуют существенные различия в слоях перемешивания как в исходных структурах, так и в структурах, подвергнутых отжигу. Не были выявлены какие-либо ярко выраженные особенности на профилях распределения элементов в переходной области контакта, указывающие на дополнительное фазообразование. Рассчитанные из данных рис. 2 ширины переходных слоев возрастают в последовательности: тип III — $As-Nb_4N_3$, 122–134 Å; тип II — $NbN-Nb_4N_3$, 210–257 Å; тип I — $As-NbN$, 250–317 Å и не коррелируют с изменениями электрофизических параметров барьерных структур. Поэтому мы полагаем, что более существенную роль в процессах, определяющих электронные свойства барьеров Шоттки, играет фактор, связанный со структурным состоянием напыленной пленки. При этом важны не только структурная согласованность пленки металла и полупроводника, но степень разупорядочения поверхности полупроводника, вызванная условиями осаждения слоев и определяющая интенсивность массообмена в системе металл–полупроводник, изменяющего степень легирования приповерхностного слоя GaAs, что проявлялось в появлении не зависящего от напряжения участка на линейной зависимости квадрата обратной емкости перехода от приложенного смещения (структуры типа I и II после отжига и типа III — исходная). Для поликристаллических пленок, кроме того, важную роль играет соотношение диффузионных потоков по объему зерен и межзеренным границам, зависящее от размеров зерен и толщины пленки. Последовательный учет всех отмеченных обстоятельств требует проведения дополнительных исследований, но уже сейчас можно отметить, что наилучшими электрическими параметрами обладают контакты, формируемые GaAs с кристаллической пленкой Nb_4N_3 , вне зависимости от того, как образовалась эта фаза: при кристаллизации аморфного слоя или в результате рекристаллизации $NbN \rightarrow Nb_4N_3$.

Расчеты на основе принципа объемного соответствия, аналогичные проделанным в [4], показали, что непосредственное встраивание как Nb_3N_4 , так и NbN в кристаллическую решетку подложки GaAs сопровождается возникновением на границе раздела значительных концентраций электрически активных дефектов. В то же время хорошие электрофизические характеристики контакта возможны лишь при малой концентрации дефектов на границе.

В рассматриваемом случае это, по-видимому, могло бы быть достигнуто при наличии промежуточного (между GaAs подложкой и Nb_3N_4 либо NbN слоем) монослоя, например NbAs.

Выводы

1) Атомная структура пленок нитрида ниобия зависит от режима их получения; 2) поликристаллические пленки нитрида ниобия, получаемые магнетронным распылением: как правило, однофазные; 3) термообработка переходов $NbN/GaAs$ вызывает изменение структурного состояния напыленного слоя, переход аморфной пленки в кристаллическую либо ее рекристаллизацию с образованием новой фазы; 4) наилучшие параметры контактов Шоттки нитрид–GaAs достигаются в результате термообработки при 850°C и соответствуют состоянию пленки, доминирующей фазой которой является Nb_4N_3 .

В заключение авторы работы, научные сотрудники Института физики полупроводников НАН Украины, выражают свою глубокую признательность объединенному фонду Правительства Украины и Международного научного фонда (грант N R5R100) за предоставленную поддержку в проведении исследований.

Список литературы

- [1] Wu X.W., Zhang L.C., Bradley P. et al. // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 50. N 5. P. 287–289.
- [2] Ахинько А.И., Гольдберг Е.Я., Григорьев А.Т. и др. // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1990. № 1(135). С. 35–37.
- [3] Ахинько А.И., Инкин В.Н., Карамышев Е.П. и др. // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1990. № 5(139). С. 42–45.
- [4] Инкин В.Н., Курпиленко Г.Г., Портнов С.М. // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1991. № 4(143). С. 32–35.
- [5] Hotoyu I., Brecka J., Huran J. // Fizika A. 1995. Vol. 4. N 2. P. 337–342.