

Изменение физико-химических свойств поверхности и приповерхностной области эпитаксиальных слоев n -GaAs под воздействием атомарного водорода

© Н.А. Торхов[¶], С.В. Еремеев^{*†}

Научно-исследовательский институт полупроводников (ГНПП НИИПП),
634045 Томск, Россия

* Сибирский физико-технический институт,
634050 Томск, Россия

† Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
634021 Томск, Россия

(Получена 28 мая 1999 г. Принята к печати 16 июня 1999 г.)

Показана прямая связь изменений статических приборных характеристик барьеров Шоттки Au-GaAs с изменениями свойств поверхности при обработке структур $n-n^+$ -GaAs в атомарном водороде, заключающимися в изменении скорости травления поверхности n -GaAs в растворе диметилформамид: моноэтаноламин = 1:3, уменьшении скорости электрохимического осаждения и изменении структуры осаждаемого Au-слоя, а также в пассивации выходящих на поверхность линейных дефектов. Наблюдается практически полное отсутствие фигур травления на поверхности эпитаксиального слоя n -GaAs (100) при обработке в атомарном водороде незащищенной поверхности при температуре 100°C. Для защищенной пленкой SiO₂ толщиной 50 Å поверхности уменьшение скорости травления материала n -GaAs и значительное уменьшение количества фигур травления, уменьшение толщины осаждаемого слоя Au, изменение его структуры наблюдаются практически во всем температурном интервале обработок в атомарном водороде (100 ÷ 400°C).

Введение

Известно, что взаимодействие атомарного водорода (АВ) с поверхностью полупроводников приводит к травлению собственного окисла, к уменьшению скорости окисления на воздухе [1–3], а также к снижению электрической активности различных поверхностных дефектов, в том числе границ зерен, выходящих на поверхность линейных дефектов, что регистрируется по изменениям в спектрах микрокатодоллюминесценции [4].

Согласно [5,6] концентрация водорода в приповерхностной области полупроводников может достигать значений порядка $10^{20} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Такое содержание растворенного водорода может значительно изменять не только электрофизические [7], но, возможно, и физико-химические свойства материала. Поэтому, а также в связи с ограниченностью литературных данных представляется целесообразным проведение исследований по изучению влияния гидрогенизации на скорость химического травления n -GaAs.

В работе проводились исследования скорости травления обработанного в АВ эпитаксиального n -GaAs (100) раствором диметилформамид: моноэтаноламин = 1:3 (раствор ДМ), а также влияния АВ-обработки на электрическую активность выходящих на поверхность линейных дефектов и скорость осаждения Au при металлизации. С использованием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследовалась морфология и структура поверхностей металлических контактов.

Методика эксперимента

Гидрогенизации подвергались эпитаксиальные слои GaAs:Sn толщиной 0.5 мкм, выращенные на подложках n^+ -GaAs:Te ориентации (100). Концентрация носителей заряда в эпитаксиальном слое составляла $3.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в подложке — $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Известно, что тонкие (50 ÷ 100 Å) пленки SiO₂ прозрачны для атомарного водорода [8]. В то же время они препятствуют АВ напрямую взаимодействовать с поверхностью. Поэтому на поверхность n -слоя плазмохимическим осаждением наносилась пленка SiO₂ толщиной 50 Å (рис. 1, *a*). Со стороны n^+ -подложки формировался омический контакт на основе сплава GeNi + Au с последующим отжигом при температуре 450°C в течение 5 мин. Приготовленная таким образом пластина затем делилась на образцы.

С половины площади поверхности каждого образца удалялась защитная пленка SiO₂ (рис. 1, *b*). Далее открытую (без пленки SiO₂) область поверхности образцов будем обозначать U , а закрытую — P (unprotected/protected surface).

Образцы подвергались АВ-обработке на установке, описанной в [9], при температурах $T_{tr} = 50 \div 400^\circ\text{C}$ в течение $t_{tr} = 5$ мин (рис. 1, *b*). Не подвергшийся АВ-обработке образец на рисунках и в тексте обозначается как исходный. Остаточное давление в вакуумной камере, откачиваемой турбомолекулярным насосом, составляло $3.7 \cdot 10^{-6}$ Торр. Расход водорода во всех экспериментах поддерживался на уровне 700 атм · см³/ч. Водородная плазма создавалась в генераторе атомарного водорода [9]. Давление водорода в вакуумной каме-

[¶] E-mail: tna@ic.tsu.ru

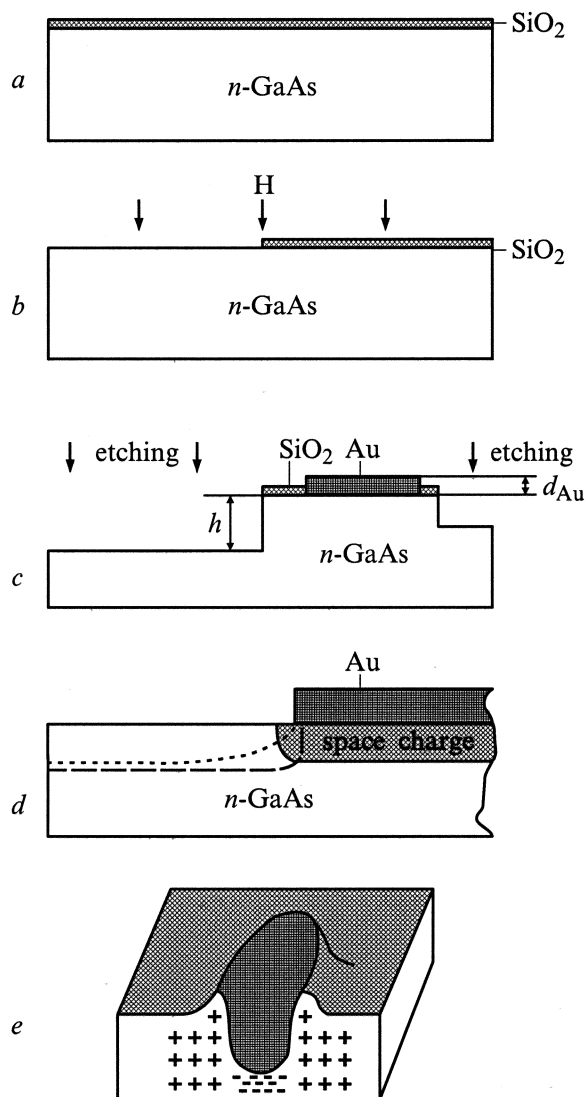


Рис. 1. Схема технологического маршрута по изготовлению диодных структур с барьером Шоттки (а–д) и схематический рисунок фигуры травления (е).

ре во время АВ-обработки поддерживалось на уровне $1.1 \cdot 10^{-4}$ Торр.

После АВ-обработки для измерения статических приборных характеристик на образцах формировались барьеры Шоттки (БШ) диаметром 325 мкм электрохимическим осаждением золота толщиной 0.25 мкм в окна в фоторезисторе (*U*-область) или в окна в диэлектрике (*P*-область) (рис. 1, с). Электрохимическое осаждение золота проводилось в течение постоянного времени $t = 1$ мин с постоянной плотностью тока через образец. На полученных таким образом структурах с БШ проводились измерения толщины металла d_{Au} и статических приборных характеристик: обратного напряжения V_r при токе 10 мкА, коэффициента идеальности n и высоты потенциального барьера φ_b , а также строились профили концентрации электрически активной мелкой донорной

примеси (N_D^+). Показатель идеальности определялся по наклону линейного участка прямой вольт-амперной характеристики и полулогарифмическом масштабе, высота БШ определялась по величине тока насыщения [9]. Концентрационные профили получались из измерений вольт-фарадных ($C-V$) характеристик на частоте 1 МГц. Разброс $C-V$ -параметров по пластине не превышал 5%, а V_r — 25%.

Для исследования влияния АВ-обработки на скорость травления в растворе ДМ *P*-поверхности эпитаксиального *n*-GaAs непосредственно перед травлением с *P*-области образца удалялась часть пленки SiO₂ (рис. 1, с). Таким образом, на каждом образце получилось по две области с открытой поверхностью, разделенные *P*-областью. Оставшаяся часть пленки SiO₂ выполняла роль маски. Для определения средней скорости травления измерялись величины ступенек h на границах $\langle U$ -область \rangle /SiO₂ и SiO₂/ $\langle P$ -область \rangle с использованием интерферометра МИИ-4. Средняя скорость травления определялась из отношения величины h ко времени травления t_{et} . Средняя скорость осаждения Au определялась из соотношения толщины осажденного слоя d_{Au} и времени осаждения t .

Структура поверхностей нанесенного Au исследовалась с использованием сканирующего туннельного микроскопа СММ-2000Т. Сканирование поверхности проводилось платиновой иглой на воздухе при нормальных условиях в режиме постоянного тока. Разность потенциалов между иглой и поверхностью образцов выбиралась равной 2 В.

Результаты экспериментов

Результаты по измерению величины h показали, что АВ-обработка влияет на среднюю скорость травления эпитаксиального *n*-GaAs (рис. 2, а). Так, при увеличении T_{tr} средние скорости травления *P*-области (V_P) и *U*-области (V_U) уменьшаются и при $T_{tr} = 100^\circ\text{C}$ принимают минимальное значение (0.002 мкм/мин). При дальнейшем росте T_{tr} характер поведения зависимостей $V_P(T_{tr})$ и $V_U(T_{tr})$ резко различается. Так, при росте T_{tr} величина $V_U(T_{tr})$ увеличивается, при $T_{tr} > 250^\circ\text{C}$ становится даже больше исходной величины (0.0037 мкм/мин) и принимает значение 0.0045 мкм/мин. В то же время величина V_P при увеличении $T_{tr} > 100^\circ\text{C}$ практически не изменяется.

Исследования с помощью оптического микроскопа поверхности исходного обработанного в растворе ДМ образца показали наличие на поверхности фигур травления, имеющих вытянутую форму и ориентированных в направлении (011) (рис. 3, а). Имеется корреляция между скоростью травления *U*-области и величиной и количеством фигур травления. На поверхности *P*-области во всем температурном интервале обработок фигуры травления либо отсутствуют, либо присутствуют в незначительном количестве. Для *U*-области имеется

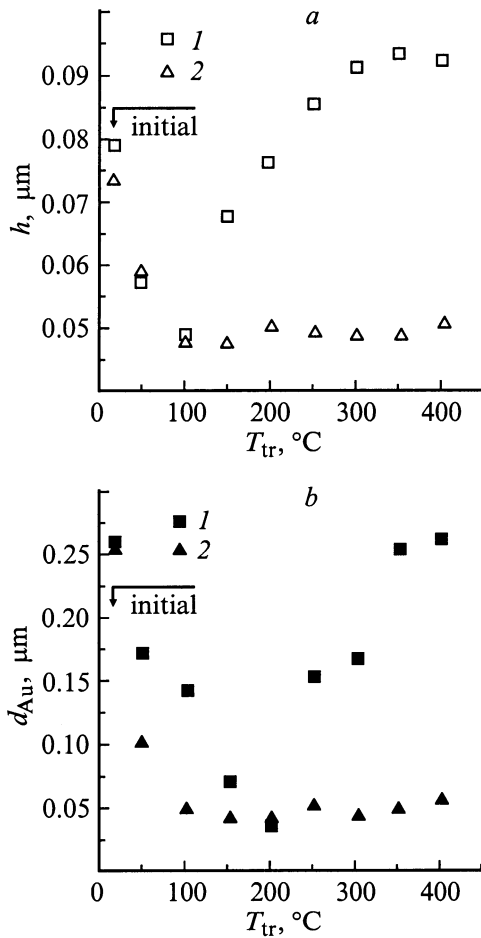


Рис. 2. Зависимость скорости травления *n*-GaAs в растворе ДМ *P*- и *U*-областей (*a*) и скорости электрохимического осаждения Au на *P*- и *U*-области (*b*) от температуры образца во время АВ-обработки. 1 — *U*-область, 2 — *P*-область.

узкий интервал температур, около 100°C, когда фигуры травления отсутствуют (рис. 3, *b*).

На рис. 3, *a* (вставка) приведено изображение фигуры травления, полученное с помощью растрового электронного микроскопа. Видно, что травление материала происходит с образованием бортика вокруг ямки травления. Возможно, бортик образован материалом с более низкой скоростью травления.

Согласно проведенным исследованиям, АВ-обработка также оказывает сильное влияние и на среднюю скорость электрохимического осаждения Au $V_{U,P}^{Au}$. На рис. 2, *b* приведена температурная зависимость толщины барьерных Au-контактов для *U*- и *P*-областей. Увеличение T_{tr} до 200°C приводит к постепенному уменьшению $V_{U,P}^{Au}$ от исходного значения 0.25 мкм/мин до минимальной величины 0.04 мкм/мин. Дальнейший рост T_{tr} приводит к увеличению скорости осаждения и при $T_{tr} = 250 \div 300^\circ\text{C}$ величина $V_{U,P}^{Au}$ становится практически равной исходному значению. Как видно из рис. 2, *b*, величина d_{Au} для *P*-области ве-

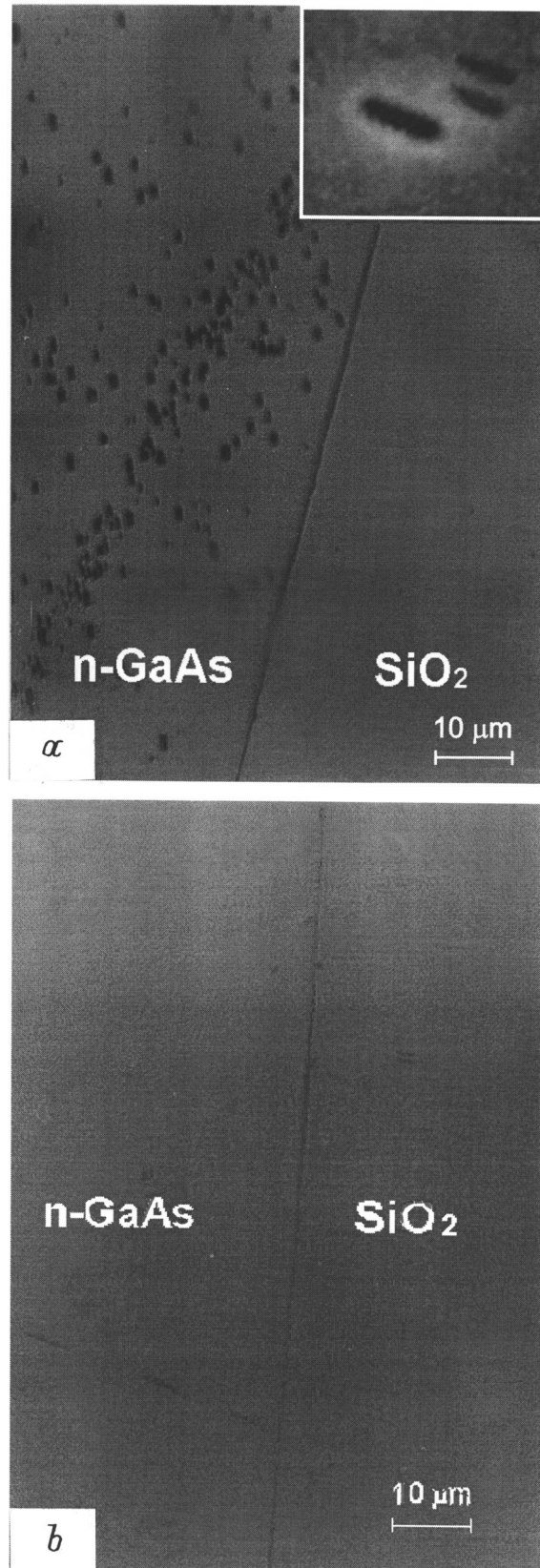


Рис. 3. Оптические изображения подвергшихся травлению в растворе ДМ поверхностей *n*-GaAs: *a* — исходная, *b* — обработанная АВ. На вставке (*a*) — изображение фигур травления, полученное с помощью растрового электронного микроскопа при увеличении в 10 000 раз.

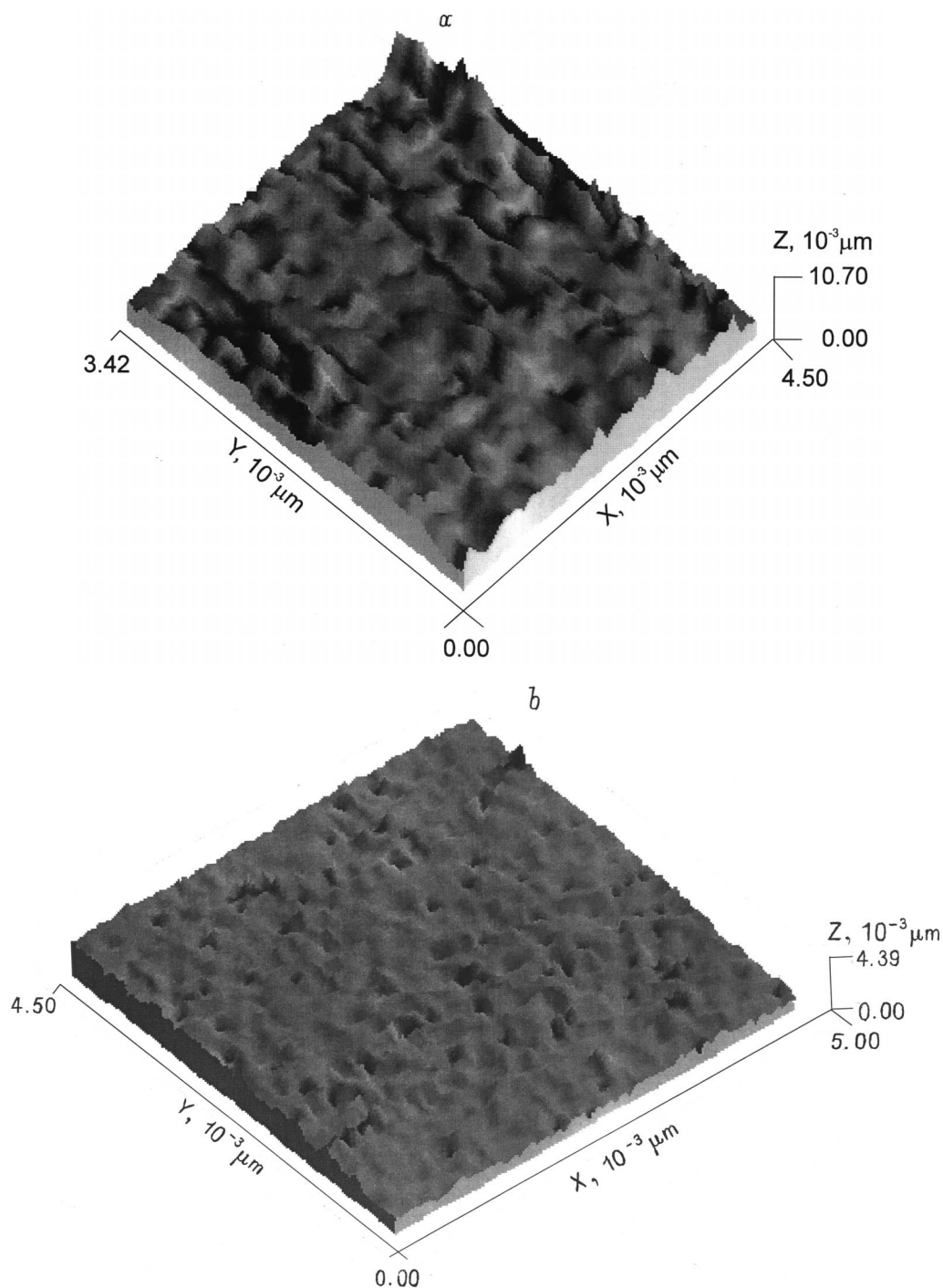


Рис. 4. СТМ изображения поверхности Au, осажденного на исходную (а) и обработанную в АВ (b) поверхность *n*-GaAs. Увеличение 2^{22} раз. с — вид поверхности слоя Au толщиной 0.25 мкм, полученного термическим напылением.

дет себя совершенно по-другому. Так, при увеличении T_{tr} скорость электрохимического осаждения V_p^{Au} резко уменьшается и при $T_{tr} = 100 \div 150^\circ\text{C}$ принимает минимальное значение 0.035 мкм/мин. Увеличение T_{tr} выше 150°C приводит к незначительному увеличению V_p^{Au} .

Проведенные СТМ исследования выявили различия в структуре поверхностей Au, осажденного на

P-область (рис. 4, а) и *U*-область (рис. 4, b). Как видно, АВ-обработка приводит к тому, что электрохимически осажденное золото становится менее рыхлым (ср. рис. 4, а и b) и по структуре приближается к более плотному термически напыленному (рис. 4, с).

На рис. 5 представлены температурные зависимости (от T_{tr}) статических приборных характеристик диодных структур (V_r , n и φ_b), сформированных в *P*- и *U*-областях.

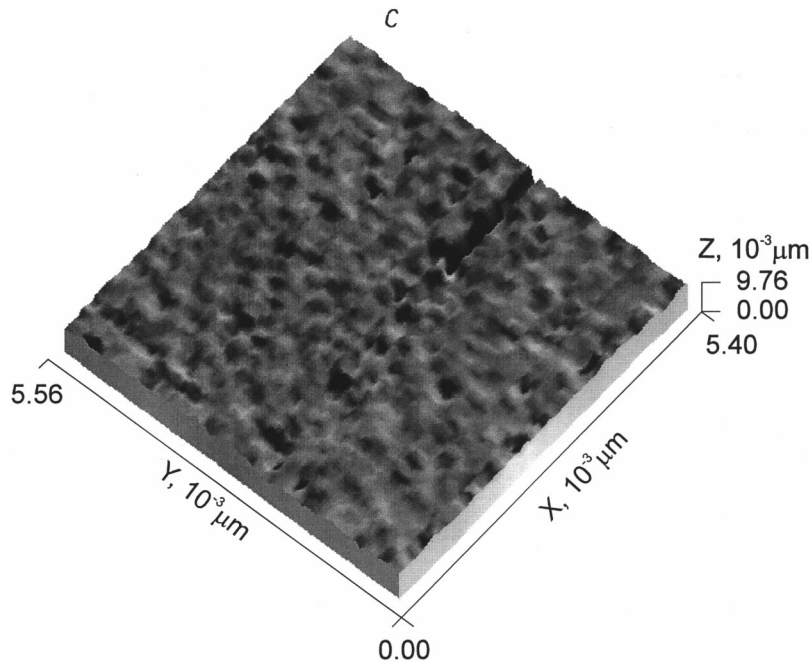
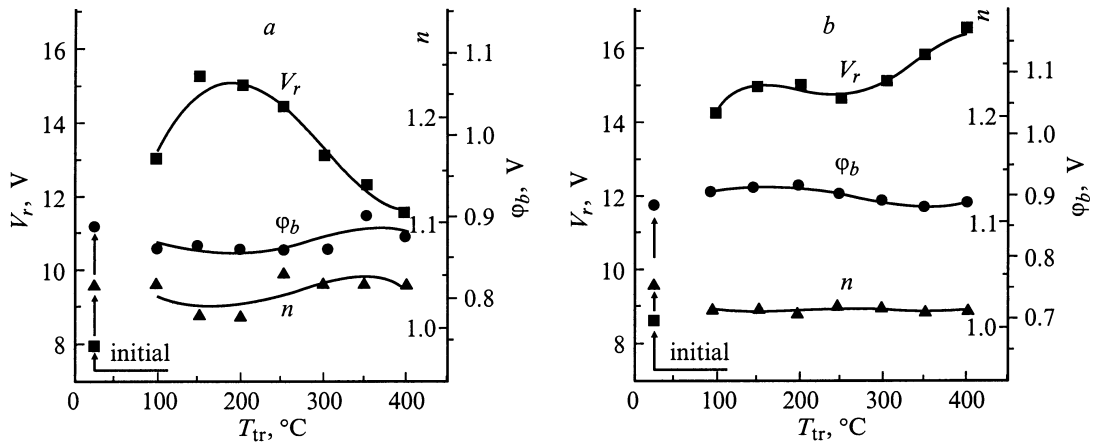
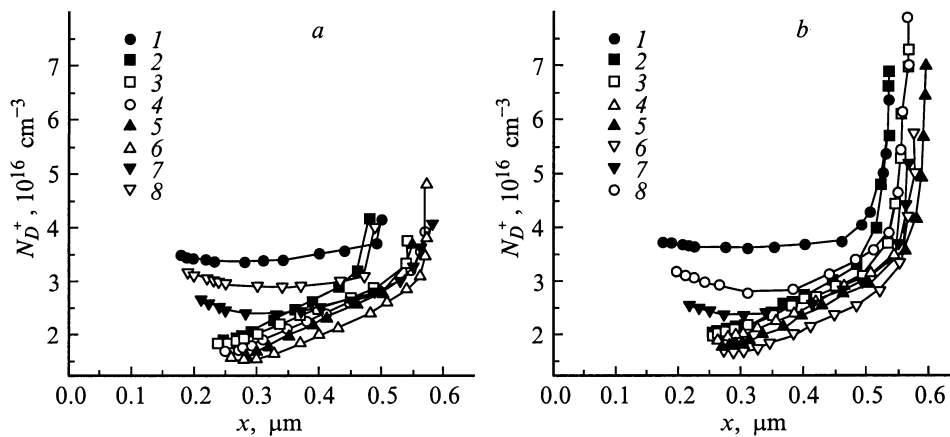


Рис. 4 (продолжение).

Рис. 5. Статические приборные характеристики (V_r , n , φ_b) в зависимости от температуры образца во время АВ-обработки U -области (а) и P -области (б).Рис. 6. Профили концентрации ионизированной мелкой донорной примеси N_D^+ по глубине x U -области (а) и P -области (б). 1 — исходный образец, (2–8) — образцы, подвергнутые АВ-обработке при T_{tr} , °C: 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300, 7 — 350, 8 — 400.

Поведение статических приборных характеристик и профилей концентрации ионизированной мелкой донорной примеси (N_D^+) в зависимости от T_{tr} (рис. 6), а также характер влияния тонкой защитной пленки SiO_2 практически аналогичны описанным в работе [8]. Для диодных структур, созданных в U -области, существует оптимальный интервал температур $150 \div 200^\circ C$, когда наблюдается наибольшее увеличение V_r и уменьшение n . Для диодных структур, созданных в P -области, во всем исследуемом интервале температур наблюдается увеличение V_r , в то время как n и φ_b остаются практически без изменения.

Максимальный пассивационный эффект для обеих областей наблюдается при $T_{tr} = 300^\circ C$. Дальнейшее увеличение T_{tr} ($T_{tr} > 300^\circ C$) приводит к уменьшению числа водородных комплексов $(D-H)^0$ и росту концентрации N_D^+ . Наличие на поверхности во время АВ-обработки диэлектрической пленки SiO_2 , как сообщалось в [7], приводит к незначительному увеличению пассивационного эффекта. Особенно хорошо это видно для $T_{tr} = 350 \div 400^\circ C$.

Обсуждение результатов экспериментов

Полученные результаты показывают, что АВ способен существенно изменять не только электрофизические, но и химические свойства эпитаксиального n -GaAs. Это проявляется, в частности, в пассивации выходящих на поверхность дефектов и в изменении скорости травления материала. Согласно полученным данным, а также данным работ [10], можно предположить, что изменение свойств материала n -GaAs происходит в тонкой приповерхностной области, на глубине < 50 нм. Наблюдаемые явления, вероятно, можно связать с высоким содержанием водорода в этой области. Исходя из этого можно попытаться объяснить различия в поведении температурных зависимостей скоростей травления U - и P -областей. Можно предположить, что во время АВ-обработки пленка SiO_2 затрудняет отток АВ из приповерхностной области n -слоя и способствует более эффективному насыщению водородом приповерхностной области. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что пленка SiO_2 на поверхности n -GaAs во время АВ-обработки только усиливает пассивационный эффект [7]. К тому же в [11] было показано, что граница раздела SiO_2/Si является эффективным стоком для дейтерия. Возможно, и в данном случае граница раздела $SiO_2/GaAs$ также способна аккумулировать водород. Это в свою очередь только способствует более эффективному насыщению водородом приповерхностной области n -слоя GaAs и более сильному изменению его свойств. Поэтому увеличение T_{tr} при АВ-обработке через защитную пленку не оказывает значительного влияния на концентрацию АВ и, как следствие, на величину скорости травления.

АВ-обработка U -области сопровождается процессами, лимитирующими содержание водорода в приповерхност-

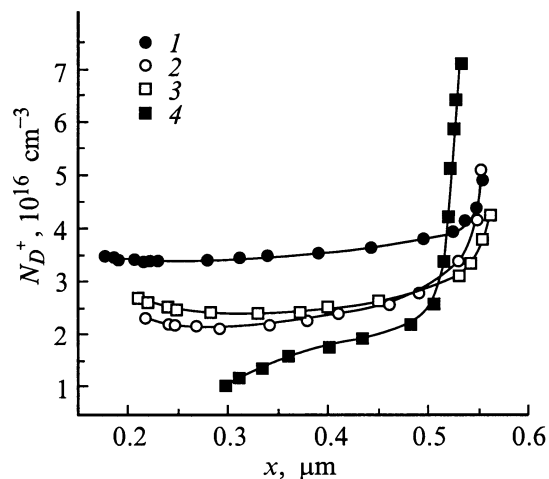


Рис. 7. Профили концентрации ионизированной мелкой донорной примеси N_D^+ по глубине x исходного (1) и подвергнутых АВ-обработке образцов: 2 — P -область, $T_{tr} = 350^\circ C/t_{tr} = 5$ мин; 3 — U -область, $T_{tr} = 350^\circ C/t_{tr} = 5$ мин; 4 — P -область, $T_{tr} = 350^\circ C/t_{tr} = 1$ мин + удаление приповерхностного слоя толщиной $0,05$ мкм + $T_{tr} = 350^\circ C/t_{tr} = 2$ мин.

ном слое. С одной стороны, повышение T_{tr} приводит к увеличению коэффициента диффузии и увеличению потока АВ из приповерхностного слоя в более глубокие слои. С другой — повышение T_{tr} приводит к увеличению скорости травления собственных окислов, а также к травлению самой поверхности, что приводит к увеличению оттока АВ в виде соединений [7]. Это, в свою очередь, уменьшает поток АВ через поверхность в объем полупроводника. При этом может существовать оптимальный температурный интервал, когда концентрация водорода в приповерхностном слое максимальна. Еще одним механизмом, ограничивающим диффузию АВ в полупроводник, является процесс образования молекул H_2 [12]. О существовании приповерхностного слоя, замедляющего диффузию, свидетельствуют экспериментальные данные, представленные на рис. 7. Хорошо видно, что если после АВ-обработки при $T_{tr} = 350^\circ C$ и $t_{tr} = 1$ мин стравить тонкий приповерхностный слой порядка 50 нм и затем снова продолжить АВ-обработку при той же температуре, но при $t_{tr} = 2$ мин, то понижение концентрации N_D^+ будет значительно больше, чем при АВ-обработке P - или U -области при $T_{tr} = 350^\circ C$ и $t_{tr} = 5$ мин. Первая обработка производилась через защитную пленку SiO_2 , затем она стравливалась. Более того, пассивационный эффект будет даже более сильным, чем при АВ-обработке в оптимальном режиме при $T_{tr} = 300^\circ C$.

Другим возможным механизмом, замедляющим скорость травления, может быть влияние хемосорбированного АВ на поверхности n -GaAs. В этом случае травление материала начинается не сразу, а спустя какое-то время.

Исчезновение фигур травления, вероятнее всего, можно связать с подавлением электрической активности (пассивации) выходящих на поверхность линейных дефектов. Предполагается, что в результате взаимодействия атома водорода с дефектом происходит насыщение оборванных связей. Это приводит к изменению поверхностного потенциала вокруг места выхода дефекта на поверхность. В результате, как показывают экспериментальные данные, происходит "залечивание" неоднородностей поверхностного потенциала и травление материала происходит равномерно по всей площади поверхности (рис. 3, *b*).

На рис. 1, *e* дано схематическое изображение сечения канавки травления, поясняющее фотографию канавки (рис. 3, *a*, вставка). Относительно большая глубина канавок указывает на то, что по дефекту травление происходит со значительно большей скоростью и связано с изменением химического потенциала вокруг места выхода дефекта на поверхность. Проведенные дополнительные исследования показали, что при травлении мезы в растворе ДМ обнаруживается область вокруг барьерных Au-контактов с более низкой скоростью травления. В результате этого меза получается не крутой (рис. 1, *d* — штриховая линия), а плавной (рис. 1, *d* — пунктирная линия). Подобные изменения химической активности, вероятно, связаны с наличием области пространственного заряда по периферии контакта, обедненной электронами. Предполагается, что вокруг дефекта, так же как и вокруг БШ, существует обедненная электронами область, а сам дефект заряжен отрицательно (рис. 1, *e*). Таким образом, распределение потенциала вокруг дефекта таково, что травление материала *n*-слоя происходит с образованием бортика (рис. 1, *e*).

Изменения скорости электрохимического осаждения Au при металлизации можно связать, с одной стороны, с уменьшением проводимости приповерхностного слоя. При этом заданный ток в электролите поддерживается за счет восстановления ионов водорода, сопровождающегося появлением пузырьков водорода на поверхности образца. С другой стороны, возможно, что АВ-обработка приводит к пассивации электрически активных поверхностных дефектов, способствующих образованию зародышей золота на первом этапе. В этом случае скорость осаждения будет определяться временем, в течение которого поверхность полностью покрывается пленкой золота. Этим же механизмом можно объяснить и уменьшение размеров зерен (микрорельефа) Au-покрытия и увеличение его плотности. Так АВ-обработка приводит к тому, что зародышеобразование идет не по отдельным дефектам, а, возможно, равномерно по всей площади поверхности. Не исключено, что АВ-обработка приводит к аморфизации приповерхностной области. Это приводит к разориентации образовавшихся зародышей и увеличению плотности Au-слоя.

Поведение статических приборных характеристик (V_r) в зависимости от T_{tr} хорошо коррелирует с полученными

температурными зависимостями $h(T_{tr})$ и $d_{Au}(T_{tr})$. Хорошо видно, что при температурах обработки $100 \div 200^\circ\text{C}$, соответствующих улучшению приборных характеристик, наблюдаются наиболее сильные изменения химических свойств незащищенной пленкой SiO_2 поверхности. Для защищенной во время АВ-обработки поверхности уменьшение V_r и V_r^{Au} наблюдается практически во всем температурном интервале обработок ($100 \div 400^\circ\text{C}$). Возможно, что пассивация поверхности и уменьшение неоднородностей поверхностного потенциала влечет к более однородному распределению φ_b по всей площади барьерного контакта, что должно способствовать увеличению V_r и уменьшению показателя идеальности n .

Заключение

Полученные результаты показали, что АВ-обработка приводит к уменьшению скорости травления поверхности *n*-GaAs в растворе диметилформамид: моноэтаноламин = 1 : 3, уменьшению скорости электрохимического осаждения золота и к пассивации выходящих на поверхность линейных дефектов. Установлено, что существует оптимальный температурный режим обработок (100°C) для незащищенной пленкой SiO_2 поверхности, когда поверхность наиболее инертна и скорость ее травления в растворе ДМ минимальна. При этом наблюдается практически полное отсутствие фигур травления на поверхности *n*-слоя GaAs. Для поверхности, защищенной пленкой SiO_2 толщиной 50 \AA , изменения (уменьшение скорости травления материала *n*-GaAs и исчезновение фигур травления, уменьшение толщины осаждаемого металла и изменение его структуры) наблюдаются практически во всем температурном интервале АВ-обработок ($100 \div 400^\circ\text{C}$).

Показана прямая связь между изменениями статических приборных характеристик (увеличение V_r и уменьшение n) и изменением свойств поверхности и приповерхностной области. Показано, что при обработке *n*-GaAs в потоке атомарного водорода образуется тонкая ($< 50 \text{ нм}$) приповерхностная область, ограничивающая диффузию атомарного водорода в объем полупроводника. Обнаружено, что находящиеся на поверхности Au-контакты сильно влияют на процесс травления *n*-GaAs в растворе ДМ.

Авторы выражают благодарность проф. В.Г. Божкову за оказанную в работе помощь, а также В.А. Кагадею за обработку образцов в потоке атомарного водорода.

Список литературы

- [1] В.Л. Гуртовой, В.В. Дремов, В.А. Макаренко, С.Ю. Шаповал. ФТП, **29**(10), 1888 (1995).
- [2] J.A. Schafer, V. Persch, S. Stock, Th. Allihger, A. Goldmann. Europhys. Lett., **12**(6), 563 (1990).
- [3] A. Kishimoto, I. Suemuni, K. Hamaoka, T. Kouji, Y. Honda, M. Yamaniishi. Japan. J. Appl. Phys., **29**(10), 2273 (1990).

- [4] Э.М. Омеляновский, А.В. Пахомов, А.Я. Поляков, А.В. Горюков, О.М. Бородин, А.С. Брук. ФТП, **22**(7), 1203 (1988).
- [5] U.K. Chakrabarti, S.J. Pearton, W.S. Hobson, J. Lopata, V. Swaminathan. Appl. Phys. Lett., **57**(9), 887 (1990).
- [6] Э.М. Омеляновский, А.Я. Поляков. Высокочистые вещества, № 5, 5 (1988).
- [7] В.Г. Божков, В.А. Кагадей, Н.А. Торхов. ФТП, **33**(11), 1343 (1998).
- [8] В.Г. Божков, В.А. Кагадей, Н.А. Торхов. *Международный симпозиум "Распространение радиоволн в городе" (URPS'97), Второй международный симпозиум "Конверсия науки — международному сотрудничеству" (Сибконверс 97). Труды симпозиумов* (Томск, 1997) с. 178.
- [9] В.Г. Божков, В.А. Кагадей, Н.А. Торхов. Изв. вузов. Физика, № 8, 115 (1997).
- [10] Н.А. Торхов, В.Г. Божков. Деп. ВИНТИ № 313-B99 от 29.01.99.
- [11] N.M. Johnson, D.K. Biegelsen, M.D. Moyer, V.R. Deline, C.A. Evans. Appl. Phys. Lett., **38**(12), 995 (1981).
- [12] Н.С. Рытова. ФТП, **25**(6), 990 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Change of physicochemical properties of surface and subsurface layers of epitaxial *n*-GaAs treated in atomic hydrogen

N.A. Torkhov, S.V. Ereemeev*,†

Semiconductor Research Institute,
634045 Tomsk, Russia

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

†Institute of Strength Physics and Material Science,
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
634021 Tomsk, Russia

Abstract The feedforward between changes of the static device parameters of Au-GaAs Schottky barriers and changes of properties of the surface under treating $n-n^+$ -GaAs structures in atomic hydrogen is shown. Atomic hydrogen treating lead to change of etching velocity of *n*-GaAs surface in a solution dimethylformamide : monoethanolamin = 1 : 3, diminution of electrochemical deposition rate, modification of structure of settled Au-plating, and also passivation of linear defects, emergent on the surface. The practically complete absence of etch figures on epitaxial *n*-GaAs(100) surface at atomic hydrogen treating unprotected surface at temperature 100°C is observed. For surface protected by 50 Å SiO₂ film the apparent changes of electrophysical properties practically over 100 ÷ 400°C temperature range of atomic hydrogen treating are observed.