

02;03;05;06

Сравнительное исследование проникновения атомарного водорода в тонкие пленки ванадия и систему оксид кремния–арсенид галлия

© В.Г. Божков, В.А. Кагадей, Д.И. Проскуровский, Л.М. Ромась

ГНПП "Научно-исследовательский институт

полупроводниковых приборов", Томск

E-mail: vak@lve.hcei.tsc.ru

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

Поступило в Редакцию 19 мая 2000 г.

Установлено, что закономерности проникновения атомарного водорода, получаемого из дугового отражательного разряда с полым катодом и самокалящимся элементом, в образцы GaAs, покрытые тонкой пленкой SiO₂, существенно отличаются от закономерностей гидрогенизации тонких ванадиевых пленок. Показано, что количество водорода, проникающего в SiO₂/GaAs, уменьшается с ростом концентрации атомарного водорода в газовой фазе, что, по-видимому, связано с уменьшением вероятности проникновения атомов водорода в SiO₂/GaAs. Высказано предположение, что вероятность проникновения атомарного водорода в SiO₂/GaAs существенно падает с уменьшением энергии атомов и/или с ростом концентрации водорода в тонком приповерхностном слое.

Известно [1–3], что в термодинамически равновесной ситуации проникновение водорода из газовой фазы через "реальную" (не атомарно-чистую) поверхность в образцы Ta, V, Nb и Pd является активационным процессом. Вероятность проникновения водорода в решетку металла характеризуется величиной, меньшей единицы. Лимитирующей стадией этого процесса является либо диссоциативная адсорбция молекул водорода на поверхности твердого тела, либо переход атомов из адсорбированного состояния в решетку металла. В случае неравновесной ситуации, когда водород в газовой фазе находится в атомарном виде, проникновение водорода в переходные металлы проходит безактивационно и вероятность проникновения поступающего на поверхность атома водорода близка к единице [3]. Это обусловлено тем, что атомы водорода в

отличие от молекул обладают избыточной потенциальной (химической) энергией ($\cong 2.25 \text{ eV}$), равной половине энергии диссоциации молекулы водорода.

Проникновение водорода в полупроводниковые материалы в термодинамически равновесной ситуации практически не реализуется, поэтому гидрогенизацию полупроводниковых материалов обычно проводят либо в водородной плазме, либо в атмосфере атомарного водорода. Однако закономерности проникновения атомарного водорода в полупроводниковые материалы изучены недостаточно. В настоящей статье впервые проведено сравнительное исследование закономерностей проникновения атомарного водорода, получаемого из разряда низкого давления, в тонкие ванадиевые пленки и в образцы GaAs, покрытые тонкой пленкой SiO₂.

Для изготовления образцов с ванадиевой пленкой на поверхность ситалловой подложки ($5 \times 60 \text{ mm}$) в установке, описанной в [4], методом термического испарения наносилась пленка ванадия толщиной 50 nm. Затем при комнатной температуре без разгерметизации вакуумной камеры проводилась обработка образцов в потоке атомарного водорода. Полупроводниковые образцы изготавливались из подложек n^+ -GaAs (100) с эпитаксиальной пленкой n -типа проводимости толщиной 500 nm. Концентрация носителей в эпитаксиальной пленке составляла $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Чтобы предотвратить химическое взаимодействие атомарного водорода с поверхностью GaAs, на образцы плазмохимическим осаждением наносилась защитная пленка SiO₂ толщиной 5 nm. Обработка в потоке атомарного водорода проводилась на той же установке при температуре образцов $T = 200^\circ\text{C}$ в течение $t = 5 \text{ min}$.

Поток, состоящий из смеси атомарного и молекулярного водорода, формировался источником на основе дугового отражательного разряда с полым катодом и самокалящимся элементом [5]. Доля заряженных частиц, выходящих через эмиссионное отверстие источника, составляет не более $10^{-4}\%$ от тока разряда. Давление водорода в зоне обработки составляло $p = 10^{-2} \text{ Pa}$. Доля атомов водорода в потоке (концентрации атомарного водорода в газовой фазе) регулировалась изменением тока разряда.

Изменение концентрации атомарного водорода в газовой фазе оценивалось методом оптической спектроскопии плазмы газового разряда по интенсивности линий водорода из серии Бальмера. Количество водорода, проникнувшего в твердое тело, в случае ванадиевой пленки оценивалось

по изменению ее сопротивления в процессе гидрогенизации. При этом считалось, что на начальном этапе гидрогенизации ($t = 1.5 \text{ min}$), когда концентрация водорода в металле мала, относительное изменение сопротивления прямо пропорционально концентрации атомов водорода, проникнувших в пленку [1,2]. В случае полупроводниковых образцов концентрация водорода в GaAs оценивалась с помощью измерения концентрации пассивированной атомарным водородом легирующей примеси N_{pass} . Для этого с помощью C-V измерений на глубине 250 nm определялась концентрация электрически активной примеси до гидрогенизации N_0 и после гидрогенизации N , а концентрация комплексов водород-легирующая примесь находилась из выражения $N_{pass} = N_0 - N$. При этом, как и в [6,7], считалось, что величина N_{pass} прямо пропорциональна полной концентрации водорода в GaAs.

На рис. 1 представлены зависимости относительной интенсивности β -линии атома водорода серии Бальмера $I(H_\beta)$ и относительного изменения сопротивления $\Delta R/R_0$ ($t = 1.5 \text{ min}$) от тока разряда источника атомарного водорода. С ростом тока разряда происходит увеличение $I(H_\beta)$ и, следовательно, увеличение концентрации атомарного водорода в плазме газового разряда и в зоне обработки. Отметим, что, несмотря на монотонное снижение напряжения горения, происходящее при увеличении тока разряда (кривая 2, рис. 1, *a*), наблюдается рост концентрации атомарного водорода. Это свидетельствует о том, что рост скорости генерации атомарного водорода, обусловленный увеличением тока разряда, существенно преобладает над снижением скорости генерации атомарного водорода, вызванным уменьшением напряжения горения. Рост парциального давления атомарного водорода в газовой фазе сопровождается соответствующим увеличением $\Delta R/R_0$, что свидетельствует о росте количества атомов водорода, проникающих в ванадиевую пленку (рис. 1, *b*). Таким образом, увеличение концентрации атомарного водорода в газовой фазе приводит к пропорциональному увеличению потока атомов водорода, проникающих в металл. Полученный результат легко объясним на основе развитых в [3] представлений о механизме внедрения атомов водорода в решетку переходных металлов. В связи с тем, что вероятность проникновения атома водорода в решетку металла близка к единице, рост числа атомов, поступающих на поверхность, действительно должен приводить к пропорциональному увеличению количества внедряющихся атомов.

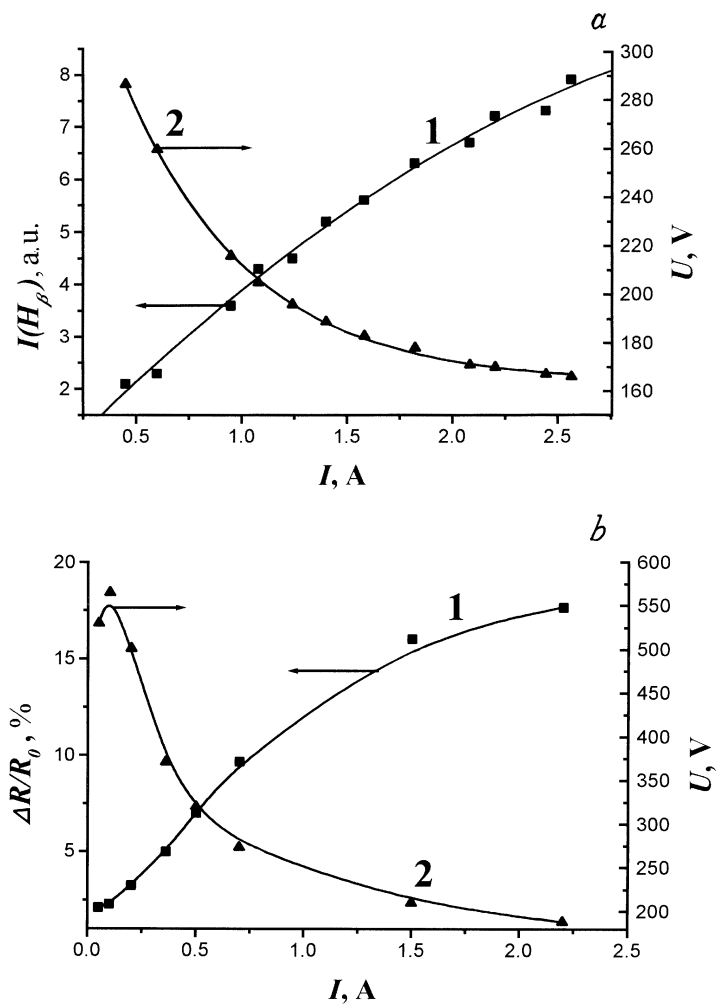


Рис. 1. Зависимости интенсивности β -линии водорода $I(H_{\beta})$ (1) и напряжения горения разряда U (2) от тока разряда I (a), а также зависимости относительного изменения сопротивления ванадиевой пленки $\Delta R/R_0$, измеренного при времени гидрогенизации $t = 1.5$ min (1) и напряжения горения разряда U (2) от тока разряда I (b).

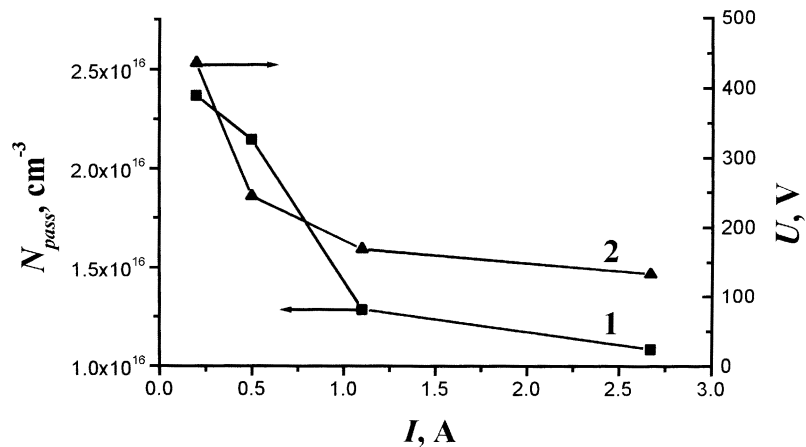


Рис. 2. Зависимости концентрации комплексов водород–легирующая примесь N_{pass} в GaAs (1) и напряжения горения разряда U от тока разряда I (2).

Противоположная ситуация наблюдается при обработке в атомарном водороде образцов SiO_2/GaAs . На рис. 2 представлены зависимости концентрации комплексов водород–легирующая примесь N_{pass} в GaAs от тока разряда. Рост концентрации атомарного водорода в газовой фазе приводит к монотонному уменьшению концентрации связанного в комплексы водорода, что свидетельствует о соответствующем уменьшении количества атомов водорода, проникающих в SiO_2/GaAs . Объяснить этот результат можно, если предположить, что с ростом тока разряда происходит уменьшение вероятности проникновения атомов водорода в SiO_2/GaAs . Причем это уменьшение настолько значительно, что рост концентрации атомарного водорода в газовой фазе не может его компенсировать.

Мы полагаем, что уменьшение вероятности проникновения атомарного водорода в SiO_2/GaAs может быть обусловлено уменьшением энергии атомов, выходящих из газового разряда и поступающих на поверхность образца. В [8] показано, что энергия атомов водорода в газовом разряде уменьшается по мере снижения температуры электронов, производящих диссоциацию молекул водорода. Также известно [9],

что температура электронов снижается при уменьшении напряжения горения разряда. Зависимости изменения напряжения горения разряда от тока разряда, приведенные на рис. 1 и 2, свидетельствуют о том, что напряжение горения существенно снижается с увеличением тока (такое поведение характерно для данной формы газового разряда [5]). Все эти данные указывают на то, что с ростом тока разряда (увеличением концентрации атомарного водорода в газовой фазе) действительно может происходить уменьшение энергии атомов водорода.

Согласно измерениям [8,10], средняя кинетическая энергия атомов, генерируемых в дуговом газовом разряде при диссоциации молекул электронным ударом, составляет $E = 0.2-1.5 \text{ eV}$. Поэтому даже для наиболее быстрых атомов ($E = 4-8 \text{ eV}$ [8,10]) процесс их проникновения в твердое тело нельзя рассматривать как прямую имплантацию (кинетическое внедрение). Кинетическая энергия атомов водорода в этом случае сравнима с их потенциальной (химической) энергией и, по-видимому, способствует или усилению адсорбции атомов (увеличению коэффициента прилипания), и/или преодолению атомами поверхностного потенциального барьера для вхождения в первые атомные слои SiO_2 . Нельзя исключить также то, что и более высокоэнергетичные атомы ($E < 400-150 \text{ eV}$), образующиеся в процессе перезарядки ионов, диссоциативной рекомбинации или нейтрализации ионов на стенках разрядной ячейки при их отражении [11], а также сами ионы (энергии всех этих частиц тоже пропорциональна напряжению горения разряда) могут оказывать влияние на процесс внедрения атомарного водорода. И хотя концентрация этих частиц на несколько порядков величины меньше, чем концентрация низкоэнергетичных атомов водорода, приносимая ими на поверхность энергии может быть достаточной для стимулирования проникновения атомов в систему SiO_2/GaAs .

Полученные результаты могут быть также объяснены образованием поверхностного и/или приповерхностного диффузионного барьера для проникающих в систему SiO_2/GaAs атомов водорода. Этот барьер может быть, например, сформирован из междоузельных молекул водорода, образующихся при ассоциации диффундирующих атомов. Барьер образуется в том случае, когда поток входящих атомов становится настолько большим, что скорость ассоциации атомов в молекулы становится достаточной для образования за время проведения эксперимента $\cong 10^{21}-10^{22} \text{ cm}^{-3}$ молекул в тонком приповерхностном слое. Междо-

узельные положения в решетке оказываются занятыми неподвижными молекулами водорода, что и препятствует дальнейшему проникновению атомов из газовой фазы.

Авторы благодарны А.В. Козыреву и А.А. Самарцеву за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] *Водород* в металлах. Т. 2. Прикладные аспекты / Под ред. Г. Алефельда и И. Фёлькиля. М.: Мир, 1981. 430 с.
- [2] *Фром Е., Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах. М.: Metallurgia, 1980. 711 с.
- [3] *Взаимодействие* водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 295 с.
- [4] *Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Chelnyy A.A., Balmashnov A.A., Milnes A.G., Pearton S.J.* // Solid-Electronics. 1995. V. 38(4). P. 771–774.
- [5] *Kagadei V.A., Proskurovsky D.I.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16(4). P. 2556–2561.
- [6] *Morrow R.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 66(7). P. 2973–2979.
- [7] *Watanabe N., Nittono T., Hirishi I., Kondo N., Nanishi Y.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 3(12). P. 8146–8150.
- [8] *Bruneteau A.M., Hollos G., Bacal M., Bretagne J.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 67(12). P. 7254–7264.
- [9] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
- [10] *Samano E.C., Carr W.E., Siedl M., Lee B.S.* // Rev. Sci. Instrum. 1993. V. 64(10). P. 2746–2752.
- [11] *Sommerer T.J., Kushner M.J.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70(3). P. 1240–1250.