

На правах рукописи

Торхов Николай Анатольевич

ВЛИЯНИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА
ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ *n-GaAs*
И СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

01.04.10 - физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2007 г.

Работа выполнена в ОАО “НИИ полупроводниковых приборов”, г. Томск, ул. Красноармейская 99а

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор В.Г. Божков

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук; профессор
Гермогенов Валерий Петрович

доктор технических наук
Криворотов Николай Павлович

Ведущая организация:

Институт физики полупроводников СО РАН,
г. Новосибирск

Защита диссертации состоится 22 марта 2007 г. в 14 час 30 мин, на заседании диссертационного совета Д 212.267.07 при Томском государственном университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34а

Автореферат разослан 20 февраля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
ст. научный сотрудник

И.В. Ивонин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований обусловлена интересом, проявляемым в последние годы к воздействию атомарного водорода (АВ-обработка) на свойства арсенида галлия и структур на его основе. Особое значение имеют существенные изменения под воздействием атомарного водорода концентраций ионизированной мелкой донорной примеси и глубоких уровней, подвижности электронов, электрической активности дислокаций, однородности. То обстоятельство, что водород может благоприятно влиять как на объёмные, так и на поверхностные свойства материала, делает АВ-обработку особенно актуальной для приборов, использующих поверхностно-барьерные структуры. Вместе с тем следует признать, что число работ, посвящённых технологическому использованию водородной обработки полупроводников, довольно ограничено. В частности, недостаточно исследованы происходящие при гидрогенизации арсенида галлия и структур на его основе физические процессы, что ведёт к затруднению использования АВ-обработки в реальных технологических операциях.

Цель работы: Исследование влияния атомарного водорода на поверхностные и объёмные свойства эпитаксиального $n\text{-GaAs}$, структур $\text{SiO}_2/n\text{-GaAs}$, а также на электрические характеристики контактов $\text{Au}/n\text{-GaAs}$ с барьером Шоттки.

Цель достигалась решением следующих задач:

- формирование на поверхности эпитаксиального арсенида галлия тонких защитных диэлектрических плёнок SiO_2 и исследование их проницаемости для атомарного водорода;
- исследование влияния атомарного водорода на структурные и химические свойства поверхности и приповерхностной области эпитаксиального арсенида галлия, как при наличии, так и при отсутствии защитной плёнки SiO_2 во время водородной обработки;
- исследование влияния атомарного водорода на концентрацию электрически активных мелких и глубоких центров эпитаксиального арсенида галлия;
- исследование влияния изменений свойств эпитаксиального арсенида галлия под воздействием атомарного водорода на приборные характеристики контактов $\text{Au}/n\text{-n}^+\text{-GaAs}$ с барьером Шоттки (БШ).

Объекты и методы исследования

В работе исследовались: эпитаксиальные структуры $n\text{-n}^+\text{-GaAs}$, структуры $\text{SiO}_2/n\text{-n}^+\text{-GaAs}$ и диодные структуры с барьером Шоттки на их основе. Обработка образцов эпитаксиального $n\text{-GaAs}$ осуществлялась в удалённой плазме, производимой генератором атомарного водорода. Образцы исследовались с привлечением методов вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС), нестационарной ёмкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), методов вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных ха

рактических, электронной микроскопии, высокоэнергетической электронографии, эллипсометрии.

Защищаемые положения

1. Тонкая (10 нм), проникаемая для атомов водорода защитная пленка SiO_2 на поверхности эпитаксиального слоя электронного арсенида галлия во время обработки в потоке атомарного водорода приводит к более эффективному наводораживанию материала и исключает “жесткое” воздействие на поверхность арсенида галлия со стороны водородной плазмы.

2. Изменение химических и электрофизических свойств эпитаксиального *n-GaAs* при обработке в потоке атомарного водорода связано с очисткой поверхности, изменением её структуры и морфологии, а также с аморфизацией приповерхностной области полупроводника.

3. Механизм пассивации атомарным водородом электрически активной мелкой донорной примеси олова и “глубокого” EL2-центра в электронном арсениде галлия заключается в образовании водородных комплексов *Sn-H* и *EL2-H*, что приводит к смещению энергетического уровня мелкой донорной примеси к середине запрещённой зоны, а в случае *EL2-H* центра – к образованию новых глубоких уровней. Изменение концентрации активных EL2-центров с ростом температуры и длительности обработки атомарным водородом характеризуется возвратным пассивационным эффектом, обусловленным процессом развала комплексов *EL2-H* и механизмами, ограничивающими диффузию атомарного водорода в объём полупроводника. Электрическое поле оказывает сильное влияние на стабильность *Sn-H*- и *EL2-H*-комплексов, что связано с особенностями их конфигурационно-зарядового состояния.

4. Обработка атомарным водородом структур *n-p⁺-GaAs* приводит к устойчивым изменениям статических электрических характеристик барьерных контактов *Au/n-p⁺-GaAs*. Для не защищённых плёнкой SiO_2 образцов максимальное изменение электрических характеристик наблюдается в небольших временном (≈ 5 мин) и температурном ($+150 \div 200$ °C) интервалах обработки. Для защищённых – сильное изменение имеет место во всех режимах при длительности обработки от 5 до 50 минут и температуре от 100 до 400 °C.

Практическая ценность

1. Исследованы защитные свойства плёнок SiO_2 на поверхности эпитаксиального *n-GaAs* при АВ-обработке, что позволяет управлять свойствами поверхности и приповерхностной области гидрогенизированного *n-GaAs* в более широком интервале температур обработки.

2. Исследовано влияние режимов обработки в атомарном водороде на структуру и морфологию поверхности эпитаксиального *n-GaAs*, его химические и электрофизические свойства, что необходимо для использования в технологических процессах при изготовлении полупроводниковых приборов.

3. Достигнуто значительное улучшение статических приборных характеристик контактов *Me/n-GaAs* под воздействием атомарного водорода, и выяснены причины, приводящие к наблюдаемым изменениям.

4. Созданная модель токопереноса в контактах металл-полупроводник с БШ позволяет более точно описывать поведение прямых и обратных вольтамперных характеристик в более широком интервале смещений - до близких к пробивным напряжениям.

Научная новизна

В работе получены следующие новые результаты:

1. Выявлены защитные свойства тонких плёнок SiO_2 на поверхности эпитаксиального *n-GaAs* при обработке в водородной плазме.

2. Обнаружено изменение свойств поверхности электронного арсенида галлия после обработки в атомарном водороде: аморфизация поверхности и тонкой приповерхностной области, микрополировка поверхности, пассивация электрической активности поверхности атомарным водородом, уменьшение скорости химического травления и скорости электрохимического осаждения золота.

3. Обнаружено изменение энергетического состояния комплексов *Sn-H* и *EL2-H* в *n-GaAs* под воздействием температуры и электрического поля, проявляющееся во взаимном перестраивании пиков в НЕСГУ-спектрах. Обнаружены возвратный пассивационный эффект при пассивации *EL2*-центра и более низкая энергия активации развала водородных комплексов с мелкой донорной примесью (*Sn-H*). Экспериментально подтверждено изменение энергетического состояния активной мелкой донорной примеси при образовании водородного комплекса, заключающееся в смещении мелкого энергетического уровня к середине запрещённой зоны энергий.

4. Обнаружены изменение вида статической ВАХ, увеличение обратного напряжения и уменьшение показателя идеальности контактов *Au/n-GaAs* под воздействием атомарного водорода. Определены режимы АВ-обработок, при которых наблюдаются наиболее сильные изменения статических приборных характеристик *Au/n-GaAs* структур с барьером Шоттки. Показано влияние защитных пленок SiO_2 на статические приборные характеристики *Au/n-GaAs* структур с барьером Шоттки. Выяснены причины, приводящие к наблюдаемым изменениям.

5. Предложена модель токопереноса в КМП с БШ, учитывающая движение носителей заряда, как над потенциальным барьером, так и под ним, позволяющая с единых позиций описывать поведение прямых и обратных ВАХ в широком интервале смещений вплоть до близких к пробивным напряжениям.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и симпозиумах: Международный симпозиум "Распространение радиоволн в городе" URPS'97 (Томск 1997 г.), Второй международный симпозиум "Конверсия науки – международному сотрудничеству" "Сибконверс'97" (2-4 сентября 1997 г.),

Вторая международная конференция “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах” (Россия, Максимиха, 2000), 4-th International conference on actual problems of electronic instrument engineering proceedings. "APEIE-98" (Russia, Novosibirsk. September 23-26, 1998), Application of the conversion research results for international cooperation "SIBCONVERS' 99" (Russia, Tomsk, May 18-20, 1999), 4 Российская конференция по физике полупроводников "Полупроводники-99". (Новосибирск, 25-29 окт., 1999), Седьмая Российская конференция "Арсенид галлия", "GaAs-99" (Томск, 21-23 октября, 1999), 10th International conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials (RPC-10). Materials of the conference. (Russia, Tomsk, September 21, 1999), Всероссийская научно-техническая конференция «Микро- и нанoeлектроника – 98» (Звенигород, 12 – 16 октября 1998), Вторая международная конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Тезисы докладов. (Россия, Максимиха, 14-19 авг, 2000), III Международная конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, Горный Алтай 29 июля-3 августа, 2002), Девятая конференция “Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V”, Томск, Россия 3-5 октября 2006.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения, содержит 43 рисунка, 38 формул и 3 таблицы. Библиографический список включает 193 наименования — всего 134 страницы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Список сокращений и условных обозначений включает в себя сокращения и условные обозначения, часто применяемых в работе терминов. Не представленные в списке условные обозначения стандартны, либо введены по ходу текста с соответствующими пояснениями и действуют в пределах одного раздела.

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель работы и пути её достижения.

Первая глава носит обзорный характер, в ней представлена известная к началу выполнения данной работы информация относительно способов наводораживания полупроводниковых материалов, методов обнаружения в них атомарного водорода, изменений физических свойств поверхности и самого полупроводникового материала (*Si*, и *GaAs*) под воздействием атомарного водорода, конфигурационно-зарядовых состояний водорода, стабильности наблюдаемых явлений. Определяется круг наиболее важных неисследованных явлений и процессов, приводящих к изменению свойств эпитаксиального арсенида галлия.

Во второй главе описана схема экспериментально-технологической

установки по обработке образцов в потоке атомарного водорода, методика проведения экспериментов по обработке образцов *n-GaAs* в потоке атомарного водорода, а также технологический маршрут приготовления образцов.

Для используемого генератора атомарного водорода с полым катодом и самокалящимся элементом, в основе работы которого использованы основные принципы горения газового разряда, эффект АВ-обработки определяется её условиями: температурой T_{tr} , длительностью t_{tr} и наличием (поверхность **Р**-типа) или отсутствием (поверхность **U**-типа) защитной плёнки SiO_2 на поверхности *n-GaAs*.

В третьей главе представлены результаты исследований проникновения атомарного водорода через тонкие защитные плёнки SiO_2 и его влияния на структурные и химические свойства поверхности и приповерхностной области эпитаксиального *n-GaAs*.

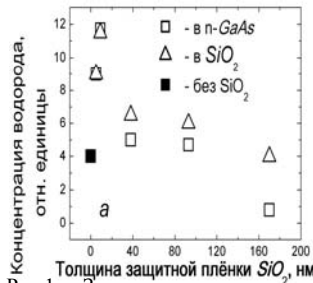


Рис.1. Зависимость максимальной концентрации водорода в слоях SiO_2 и *n-GaAs* в зависимости от толщины слоя SiO_2 по данным ВИМС. Чёрный квадрат – максимальная концентрация водорода при АВ-обработке без SiO_2

Установлено, что тонкая ≈ 10 нм пленка SiO_2 приводит к большему, чем в её отсутствие, наводораживанию поверхности *n*-слоя *GaAs* (рис.1) и защите поверхности от прямого воздействия атомарного водорода.

Было показано, что АВ-обработка приводит к существенному изменению скорости травления поверхности *n-GaAs* (рис.2,а), изменению скорости электрохимического осаждения золота (рис.2,б) и к пассивации выходящих на поверхность линейных дефектов. При увеличении температуры обработки T_{tr} средние скорости травления **Р**-поверхности (v_p) и **U**-поверхности (v_u) уменьшаются и при $T_{tr}=+100$ °C принимают минимальные значения (0.002 мкм/мин). При $T_{tr}>+100$ °C характер поведения зависимостей $v_p(T_{tr})$ резко отличается от $v_u(T_{tr})$. При $T_{tr}>+100$ °C величина $v_u(T_{tr})$ увеличивается и при $T_{tr}>+250$ °C становится даже больше исходной величины (0.0037 мкм/мин) и принимает значение, равное 0.0045 мкм/мин. В то же время величина

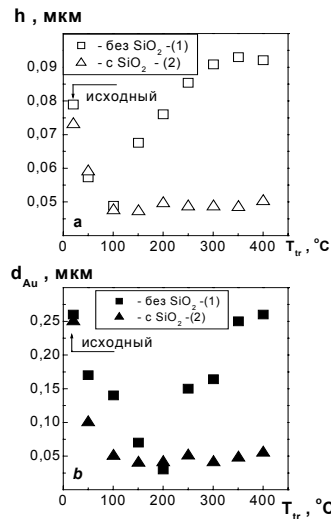


Рис.2. Зависимость скорости травления **U**- и **Р**-типов образцов *n-GaAs* в растворе диметилформамид:моноэтаноламин=1:3 (ДМ-раствор) (а) и скорости электрохимического осаждения **Au** на **U**- и **Р**-области (б) от температуры T_{tr} , $t_{tr}=5$ мин. 1 – **U**-область, 2 – **Р**-область.

v_p при $T_{tr} > +100$ °C практически не

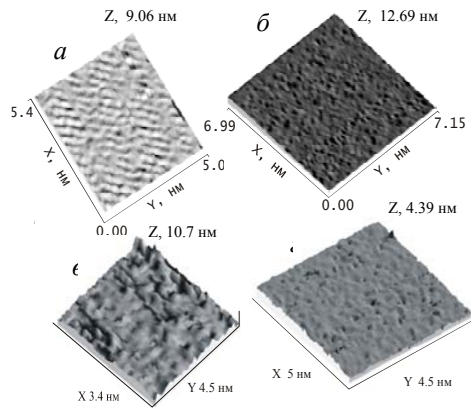


Рис.3. СТМ-изображения поверхности *n-GaAs* (образцы **U**-типа), исходной – *a*) и подвергнутой АВ-обработке при 150 °C, 5 мин – *б*). СТМ изображение поверхности *Au*, осаждённого на исходную (*в*) и обработанную в АВ (*г*) поверхности.

стей *n-GaAs* и *Au*-слоёв, осаждённых на поверхности образцов **U**-типа, в зависимости от T_{tr} . Согласно СТМ-исследованиям при $T_{tr} = +150$ °C поверхность *GaAs* утрачивает периодическую структуру (рис.3,*a*) и становится аморфной (рис.3,*б*). При этом, в отличие от необработанного, на поверхности подвергнутого АВ-обработке *GaAs* наблюдаются практически полное отсутствие фигур травления (пассивация выходящих на поверхность линейных дефектов). Электрохимически осажденное золото становится менее рыхлым и по структуре приближается к более плотному-термически напылённому (рис.3,*в* и *г*).

Совпадение минимумов зависимостей $v_{Au}(T_{tr})$ и $v_u(T_{tr})$ для образцов **U**-типа при $T_{tr} = 200$ °C свидетельствует в пользу того, что на характер электрохимического осаждения золота оказывают влияние процессы, происходящие одновременно с изменением структуры материала (аморфизация, рис.3,*a*) и его химической активности (пассивация поверхности и поверхностных дефектов).

Уменьшение химической активности поверхности (уменьшение скорости травления и скорости осаждения золота) при $T_{tr} = +100-150$ °C связано в основном с пассивацией поверхности (нейтрализацией активных центров поверхности) атомарным водородом и возможно с образованием тонкого аморфизированного приповерхностного слоя с низкой проводимостью. Разрушение этого слоя при высоких (300-400 °C) температурах АВ-обработки у образцов **U**-типа (о чём свидетельствует снижение разности потенциалов между иглой и поверхностью, необходимой для получения чёткого СТМ-изображения, от 7.5 до 5.5 В), в свою очередь, коррелирует со снижением обрат-

меняет своего минимального значения.

Аналогично ведут себя зависимости толщины электрохимически осажденных барьерных *Au*-контактов для **U**- и **P**-образцов в зависимости от T_{tr} (рис.2,*б*). Для **U**-образцов увеличение T_{tr} до +200 °C приводит к постепенному уменьшению v_{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 $T_{tr} = 350-400$ °C величина v_{Au} становится практически равной исходному значению. Для **P**-образцов с ростом T_{tr} скорость электрохимического осаждения v_p резко уменьшается и при $T_{tr} = +200$ °C принимает минимальное значение 0.035 мкм/мин, которое сохраняется для $T_{tr} = 200-400$ °C.

Проведенные СТМ-исследования выявили изменения и в структурах поверхно-

ных напряжений у ДБШ U-типа и с повышением химической активности поверхности этих образцов. При таких температурах становится возможным достаточно активное химическое взаимодействие атомарного водорода с поверхностью *GaAs* и, прежде всего с мышьяком, которое сопровождается нарушением стехиометрии поверхности, поскольку соединения водорода с элементами 5-й группы обычно летучи. Интенсивное травление поверхности *GaAs* атомарным водородом приводит к нарушению пассивации поверхности, поскольку при температурах АВ-обработки >250 °С наблюдается реактивация донорной примеси и аутидиффузия водорода, и к появлению дополнительных активных центров, способствующих ускорению травления и осаждения металла. Защита поверхности тонким (5 нм) слоем SiO_2 при АВ-обработке (образцы P-типа) исключает нарушение поверхности, а значит и падение обратных напряжений у ДБШ P-типа, и повышение химической активности (скорости травления и осаждения остаются минимальными, а фигуры травления отсутствуют) поверхности у образцов этого типа.

С использованием электронографических методов исследования было обнаружено, что АВ-обработка *n-GaAs* может приводить к аморфизации тонкого (≈ 8 нм.) приповерхностного слоя, который обладает пониженной проводимостью, проявляющейся в уменьшении туннельного тока при проведении СТМ-исследований. По данным электронографических исследований в приповерхностном слое эпитаксиального *n-GaAs*, водородная подрешётка обнаружена не была. По всей вероятности, движущими силами в процессе аморфизации эпитаксиального *n-GaAs* являются химические взаимодействия ближнего порядка. Судя по данным ВИС-спектров (рис.4) аморфизация эпитаксиального *n-GaAs* сопровождается образованием гидридной фазы. В результате, разрушение периодической структуры приповерхностной области эпитаксиального *n-GaAs* может быть инициировано, с одной стороны, образованием гидридной фазы в процессе АВ-обработки, а с другой - не исключена вероятность того, что гидридная фаза образуется несколько позже в уже аморфизированном слое *n-GaAs*.

В четвёртой главе исследовано влияние АВ-обработки на электрофизические свойства плёнок *n-GaAs*: пассивацию электрически активной мелкой донорной приме-

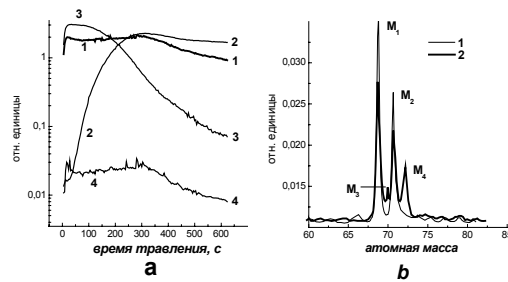


Рис.4. Профили распределения концентрации положительных ионов H^+ (1), Ga^+ (2), Si^+ (3) и GaH^+ (4) в структуре $SiO_2/n-n^+ GaAs$ с пленкой SiO_2 толщиной 5 нм - а) и общий масспектр в интервале от 60 до 85 а.е.м. - б), $M_1 - ^{69}Ga^+$, $M_2 - ^{71}Ga^+$, $M_3 - (^{69}Ga^1H)^+$, $M_4 - (^{71}Ga^1H)^+$. Кривая 1 – масспектр исходного образца, кривая 2 – масспектр образца, обработанного в атомарном водороде.

си (Sn) и электрически активных центров, дающих глубокие (EL2-центр) уровни в запрещённой зоне. Описан возвратный пассивационный эффект, появление в результате АВ-обработки новых глубоких уровней (ГУ) и их перестраивание.

Эффект пассивации легирующей примеси

ярко выражен уже при температуре обработки $+100\text{ }^\circ\text{C}$ и достигает максимума при $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.5). Наличие на поверхности во время АВ-обработки защитной пленки SiO_2 (образцы Р-типа) приводит к незначительному увеличению пассивационного эффекта (рис.5,б). Зависимости величины $N_D^+(x)$ от времени обработки представлены на рис.6. Уже в течение первых 20 секунд АВ-обработки эффект пассивации заметно выражен и достигает насыщения при $t_{tr}=50$ минут.

Увеличение T_{tr} выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к росту концентрации N_D^+ независимо от типа поверхности. Таким образом, имеет место так называемый “возвратный” пассивационный эффект, который определяется процессами, ограничивающими диффузию атомарного водорода в объём полупроводника. Возвратный пассивационный эффект наблюдается не только с увеличением температуры АВ-обработки. Как показано на рис.7, возвратный пассивационный эффект впервые наблюдался и с увеличением времени отжига.

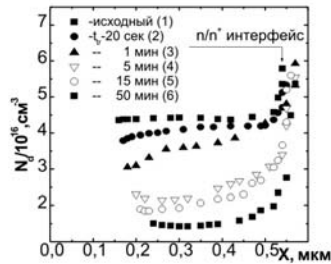


Рис.6. Профили концентрации $N_D^+(x)$ для U-области с толщиной слоя $n\text{-GaAs}$ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ для разных времён АВ-обработки t_{tr} : 1-исходный образец, 2 -20 сек, 3 -1 мин, 4 -5 мин, 6 -50 мин., $T_{tr}=150\text{ }^\circ\text{C}$.

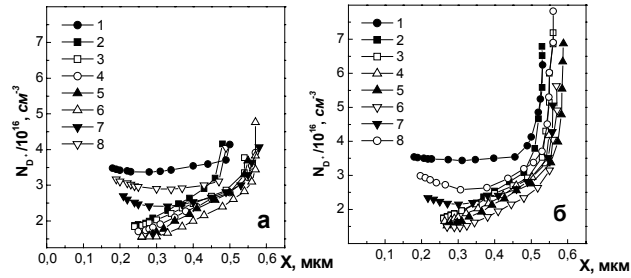


Рис.5. Профили концентрации $N_D^+(x)$ U-области (а) и P-области (б) с толщиной слоя $n\text{-GaAs}$ $0.5\text{ }\mu\text{m}$. 1-исходный образец, (2-8) – образцы, подвергнутые АВ-обработке при T_{tr} , $^\circ\text{C}$: 2-100, 3-150, 4-200, 5-250, 6-300, 7-350, 8-400.

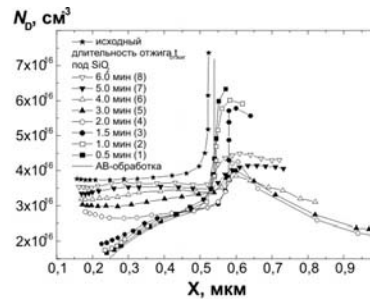


Рис.7. Отжиг структур Р-типа $n\text{-GaAs}$, подвергнутых АВ-обработке при $T_{tr}=150\text{ }^\circ\text{C}$ и $t_{tr}=5$ мин. Отжиг производился при $T_{отжиг}=350\text{ }^\circ\text{C}$ под плёнкой SiO_2 .

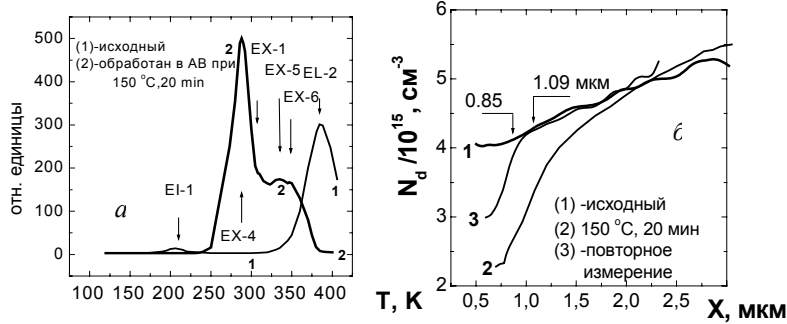


Рис.8. НЕПГУ-спектры образца, гидрогенизированного при $T_H = 150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 мин (а), б) $N_D^+(x)$ 1-исходный образец, 2-АВ-обработка при $T_H=150\text{ }^\circ\text{C}$, $t_H=5$ мин, 3- повторное измерение при $U_T=-1$ В при $T_{отжиг}=180\text{ }^\circ\text{C}$.

в n^+ -подложке в этом случае связаны с тем, что эпитаксиальный слой $n\text{-GaAs}$ является эффективным источником атомарного водорода, который диффундирует из n -слоя дальше в n^+ -подложку $GaAs$ при отжиге.

Было обнаружено, что на начальном этапе АВ-обработки образуется тонкий приповерхностный барьерный слой (возможно аморфизированный $n\text{-GaAs}$), который эффективно препятствует проникновению атомарного водорода в объём полупроводника и является причиной того, что в отличие от металлов не удаётся добиться полного наводораживания всего объёма полупроводника.

Определенная в экспериментах по отжигу гидрогенизированных образцов энергия активации развала E_a водородных комплексов с мелкой донорной примесью (Sn) составляет 0.46 эВ. Обработка образцов в атомарном водороде ведет к пассивации известного центра Е11 ($E_c-E_T=0.43$ эВ), а также к перестраиванию известного EL2-центра ($E_c-E_T=0.82$ эВ) с появлением в НЕПГУ-спектрах образцов новых глубоких уровней EX1 ($\sigma = 2.52 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ и $E_c-E_T=0.65$ эВ), EX2 ($\sigma=4.02 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ и $E_c-E_T=0.29$ эВ) и EX3 ($\sigma=2.47 \times 10^{-14} \text{ см}^2$ и $E_c-E_T=0.45$ эВ), где σ -сечение захвата. Как следует из спектров НЕПГУ, поведение пика центра EX1 противоположно поведению EL2-пика. Так, с увеличением температуры обработки от 100 до $200\text{ }^\circ\text{C}$ амплитуда EX1-пика растет обратно пропорционально амплитуде EL2-пика и достигает максимума (а пик EL2 - минимума) при $T_H=200\text{ }^\circ\text{C}$. На рис.8,а видно появление целой серии новых пиков

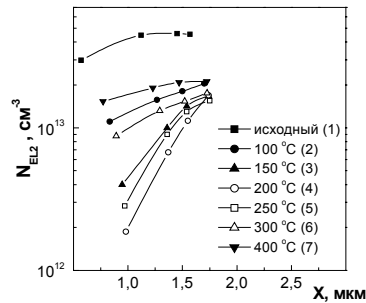


Рис.9. Профили концентрации EL2-центров с толщиной слоя $n\text{-GaAs}$ $3\text{ }\mu\text{m}$ в зависимости от температуры обработки T_H , $^\circ\text{C}$: $N_{EL2}(x)$ 1-исходный, 2-100, 3-150, 4-200, 5-250, 6-300, 7-400, $t_H=5$ мин

EX4, EX5 и EX6. Как оказалось, сумма концентраций, соответствующих пикам центров EX4, EX5 и EX6, совпадает с концентрацией пассивированных мелких донорных центров, которая определялась из рис.8,б по разности концентраций N_D^+ для исходного образца и обработанного в атомарном водороде на расстоянии 1.09 мкм. В этом же слое снимались и НЕСГУ-спектры. Основную долю в величине общей концентрации составляет концентрация центров EX4. Из этого можно сделать предположение, что обнаруженный пик EX4 и сопровождающие его пики EX5 и EX6 соответствуют различным зарядовым состояниям пассивированного мелкого донорного центра – в данном случае *Sn-H*. Этот факт подтверждает предположение о том, что пассивация мелких доноров атомарным водородом происходит в результате образования комплекса *Sn-H* и смещения мелкого донорного уровня к середине запрещённой зоны. Стимулированные электрическим полем в процессе измерения перестройка и отжиг *Sn-H* центров (повторное снятие спектра, рис.8,а) являлись причиной того, что в НЕСГУ-спектрах *n-GaAs* до настоящего времени не был обнаружен пик (или система пиков), соответствующий глубокому уровню, образованному пассивированным водородом мелким донорным центром.

Впервые обнаруженный возвратный пассивационный эффект для EL2-центров выражен ещё более отчётливо, чем для мелкой донорной примеси (рис.9). Наиболее сильное понижение концентрации электрически активных центров в обоих случаях достигается при $T_{tr}=+200$ °С. При этом практически во всем температурном интервале обработок (100÷400 °С) пассивация EL2-центров происходит гораздо более эффективно. Наличие “возвратного” пассивационного эффекта для обоих центров определяется наличием процессов, ограничивающих диффузию атомарного водорода в объём полупроводника за счёт образования тонкого приповерхностного барьерного слоя.

В пятой главе исследуются зависимости параметров статических электрических характеристик *Au/n-p⁺-GaAs* структур с БШ от температуры и длительности обработки образцов **Р**- и **U**-типов: обратного напряжения $U_r(T_{tr}, t_{tr})$ при обратном токе $J_r=10$ мкА, показателя идеальности $n(T_{tr}, t_{tr})$ и высоты потенциального барьера $\phi_b(T_{tr}, t_{tr})$, а также приводится физическая модель происходящих при этом процессов.

Из результатов следует, что величины n и ϕ_b изменяются относительно слабо во всем температурном интервале обработок, хотя зависимость $n(t_{tr})$ может быть существенной (рис.10 и 11). Величина U_r обнаруживает сильную зависимость от T_{tr} и t_{tr} . Для образцов **U**-типа обратное напряжение в области температур +150÷+250 °С проходит через максимум, причём во всём исследуемом температурном интервале оно остаётся выше исходных значений, характерных для контрольных образцов. Для образцов **Р**-типа, во всем исследуемом интервале температур наблюдается увеличение U_r . Величина U_r не изменяется даже при отжигах при 350 и 400 °С, несмотря на то, что в результате возвратного пассивационного эффекта уровень пассивации легирующей примеси при этом уменьшается.

Зависимость параметров приборов от времени обработки образцов **U**- и **Р**-типов (рис.11) также обнаруживает сильное влияние защитной пленки *SiO₂*. Для образцов **U**-

типа на зависимости $U_r(t_{tr})$ наблюдается максимум ($U_r(t_{tr}=5 \text{ мин})=16 \text{ В}$). Величина показателя идеальности n при этом принимает минимальное значение 1.01. Высота потенциального барьера ϕ_b во всем временном интервале обработок 1-50 мин плавно понижается от величины 0.87 эВ до 0.8 эВ. Для образцов Р-типа во всем временном интервале АВ-обработок величины ϕ_b и n сохраняют значения 0.8 эВ и 1.01 соответственно. Величина U_r практически не зависит от длительности обработки после начального скачка до 16 В (рис.11,б). В целом, объяснение описанному поведению характеристик БШ может выглядеть следующим образом. При низких температурах и малых длительностях АВ-обработки образцов U-типа возможно нарушение структуры поверхности (а с ним и ухудшение значений n), связанное с избирательным травлением (восстановлением) поверхностных оксидов $GaAs$ в потоке атомарного водорода. Как известно, оксид мышьяка восстанавливается атомарным водородом эффективней, чем оксид галлия. По мере роста температуры и длительности обработки оксиды и органические загрязнения удаляются, происходит пассивация дефектов, и структура поверхности приближается к совершенной. Значения показателя идеальности достигают при этом минимума, а значения обратных напряжений - максимума. Наличие защитной плёнки на поверхности образцов Р-типа исключает появление нарушений поверхности в процессе АВ-обработки. В результате, минимальные значения n и максимальные U_r наблюдаются практически во всем временном и температурном интервалах обработок.

Эксперименты по травлению n-слоя также показывают, что за изменение U_r ответственен тонкий приповерхностный слой. Для образцов U-типа удаление этого слоя на глубину всего 0.05 мкм приводит к восстановлению исходных значений U_r . Обратные напряжения восстанавливаются (уменьшаются) до исходных значений. Таким обра-

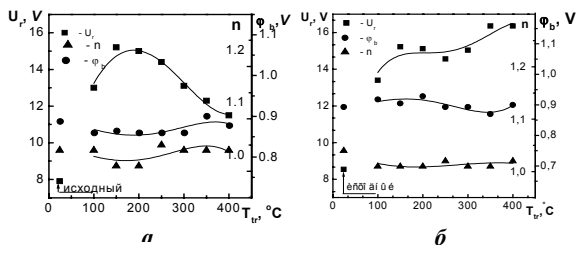


Рис.10. Поведение приборных характеристик n , ϕ_b и U_r в зависимости от температуры обработки T_{tr} при $t_{обр}=5 \text{ мин}$. для образцов $n-GaAs$ с $N_D=6.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ U-типа (а) и Р-типа (б) с толщиной n-слоя 0.5 мкм.

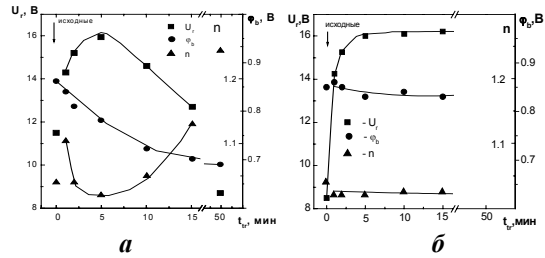


Рис.11. Зависимость статических приборных характеристик U_r , n , ϕ_b от времени АВ-обработки t_{tr} при $T_{tr}=150 \text{ °C}$ для образцов $n-GaAs$ с $N_D=6.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ U-типа (а) и Р-типа (б) с толщиной n-слоя 0.5 мкм.

зом, именно узкая приповерхностная область с изменёнными свойствами, наряду с понижением концентрации N_D^+ , является причиной высоких значений пробивных напряжений.

Исследование причин изменения статических ВАХ структур $Au/n-p^+-GaAs$ с БШ (прежде всего обратных напряжений) проводилось с использованием предложенной нами модели токопереноса в контактах металл-полупроводник с БШ, которая учитывает не только туннелирование электронов через потенциальный барьер $\phi_b(x)$, но и их движение над барьером с энергиями $E > q\phi(x)$. Правильность работы программы проверялась на расчётах параметров прохождения системы прямоугольных потенциальных барьеров (сверхрешётках) по данным известных работ [1, 2].

Показано, что область, где $E > q\phi(x)$, оказывает сильное влияние на движение электронов, что проявляется в значительном увеличении обратного тока (рис.12,б, сравнение кривых 1 и 5). Для расчёта коэффициента прохождения $T(E)$ использовался метод матрицы переноса [3]. В [3] показано, что матрица переноса \bar{Y}_{ij} , связывающая решения уравнения Шрёдингера в областях с нулевым потенциалом справа и слева от одиночного прямоугольного потенциального барьера, имеет универсальный вид и не зависит от способа задания потенциала, что делает этот метод удобным для реализации на ЭВМ.

Для расчётов ВАХ диодов с БШ использовалось известное выражение (1).

$$J(E) = \frac{4\pi qm^*kT}{\hbar^3} \int_0^\infty T(E) \ln \left[\frac{1 + \exp((E_F - E)/kT)}{1 + \exp((E_F - E - qU)/kT)} \right] dE, \quad (1)$$

где q - заряд электрона; m^* - эффективная масса электрона; k - постоянная Больцмана; T - температура; \hbar - приведённая постоянная Планка; $T(E)$ - коэффициент прохождения, определяемый из элементов матрицы переноса (6); E_F - уровень Ферми; E - энергия электрона; U - напряжение смещения.

В результате расчётов было показано, что изменение вида ВАХ, увеличение U_r и уменьшение n происходят в результате искажения (уширения) потенциального барьера КМП $Au/n-GaAs$ с БШ, которое происходит либо в результате понижения концентрации ионизированной мелкой донорной примеси в n -слое (образование обратного градиента концентрации $N_D^+(x)$, см. рис.5,а), вызванного пассивацией водородом (для образцов U -типа, рис.12,а), либо в результате образования под воздействием АВ тонкого высокоомного приповерхностного слоя (для образцов P -типа, рис.13,а). Для обратного градиента концентрации $N_D^+(x)$ форма потенциального барьера КМП получается более гладкой, что не отражается на виде ВАХ, а только приводит к уменьшению наклона зависимости $J(U_r)$ (т.е. к увеличению U_r при заданном токе) и уменьшению n (рис.12,б). Для высокоомного же приповерхностного слоя толщиной ≈ 8 нм искажение потенциала значительно сильнее, что и приводит к появлению на обратной ветви ВАХ изгиба (“колена”, рис.13,б), что также соответствует росту U_r при заданном токе. В

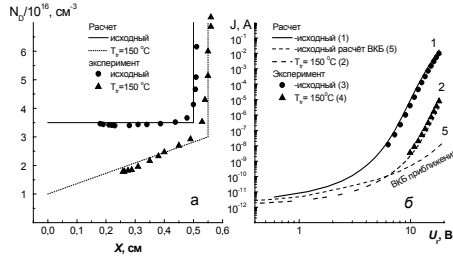


Рис.12. Концентрационные профили ионизированной мелкой донорной примеси (а) и обратные ветви вольт-амперных характеристик диодных структур $Au/n-p^+-GaAs$ (б): расчёт (1, 2) и эксперимент (3, 4) для исходного образца (1, 3) и подвергнутого АВ-обработке при $T_{tr} = 200$ °С (2, 4). Кривая (5) расчёт исходного образца методом ВКБ.

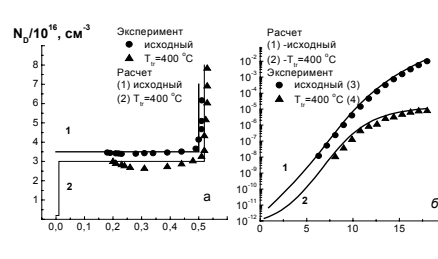


Рис.13. Концентрационные профили ионизированной мелкой донорной примеси (а) и обратные ветви вольт-амперных характеристик диодных структур $Au/n-p^+-GaAs$ (б): расчёт (1, 2) и эксперимент (3, 4) для исходного образца (1, 3) и подвергнутого АВ-обработке при $T_{tr}=400$ °С (2, 4).

результате модель процессов, приводящих к изменению приборных характеристик $Au/n-GaAs$ -структур с БШ при гидрогенизации $n-GaAs$, выглядит следующим образом.

Для образцов обоих типов рост обратного градиента $N_D^+(x)$ с увеличением T_{tr} до +150-+200 °С приводит к уширению потенциального барьера и значительному увеличению U_r и уменьшению n . Из-за возвратного пассивационного эффекта дальнейшее повышение T_{tr} приводит к уменьшению обратного градиента $N_D^+(x)$. Это вызывает незначительное повышение U_r и незначительное уменьшение n (рис.10,а). При температурах 300 – 400 °С поведение приборных характеристик (в особенности U_r) для образцов **U**- и **P**-типа начинает сильно различаться. При таких T_{tr} , согласно электронографическим исследованиям, на незащищённой поверхности $n-GaAs$ высокоомный приповерхностный слой в результате АВ-обработки либо не образуется вообще, либо он значительно тоньше, чем на защищённой поверхности. Для защищённой поверхности толщина плохо проводящего приповерхностного слоя после образования при $T_{tr}=100$ °С остается постоянной или даже немного увеличивается с ростом T_{tr} . В результате, при $T_{tr}=300-400$ °С (концентрация N_D^+ восстанавливается, а плохо проводящий слой не образуется) для образцов **U**-типа форма потенциального барьера практически не изменяется, а величины приборных параметров остаются близкими к исходным значениям. Для образцов **P**-типа при $T_{tr}=300-400$ °С, несмотря на восстановление концентрации N_D^+ , сохраняется уширение потенциального барьера за счёт тонкого плохо проводящего приповерхностного слоя, что приводит к сохранению максимальных значений U_r и минимальных n . При этом изменяется и вид ВАХ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В результате комплексных исследований по влиянию атомарного водорода на поверхностные и объёмные свойства эпитаксиального арсенида галлия и границ раздела $SiO_2/n-GaAs$, а также на электрические характеристики арсенидогаллиевых контактов с барьером Шоттки получены следующие основные результаты:

1. Тонкие (≈ 10 нм) защитные плёнки SiO_2 влияют на свойства поверхности и приповерхностной области эпитаксиального арсенида галлия во время обработки атомарным водородом, а также на приборные характеристики диодных арсенидогаллиевых структур.

2. Изменение химической активности электронного арсенида галлия под воздействием атомарного водорода, которое проявляется в изменении скорости травления материала в растворе диметилформамид : моноэтаноламин, а также в изменении скорости электрохимического осаждения золота и в пассивации выходящих на поверхность линейных дефектов. Предложен механизм, объясняющий изменение под воздействием атомарного водорода свойств защищённой и незащищённой плёнкой SiO_2 поверхностей эпитаксиального арсенида галлия.

3. Обработка атомарным водородом приводит к изменению структуры и морфологии поверхности, к аморфизации узкой (8 нм) приповерхностной области эпитаксиального арсенида галлия и образованию тонкого приповерхностного слоя, препятствующего проникновению атомарного водорода в объём полупроводника.

4. В НЕСГУ-спектрах гидrogenизированных образцов обнаружено появление новых глубоких уровней энергии, соответствующих разным энергетическим состояниям $Sn-H$ и $EL2-H$ комплексов, и их взаимное перестраивание под воздействием электрического поля.

Показано сильное влияние электрического поля на стабильность конфигурационно-зарядового состояния водородных комплексов, дающих мелкие и глубокие уровни в запрещенной зоне.

5. Возвратные пассивационные эффекты: 1) при пассивации электрической активности глубокого EL2-центра с увеличением температуры обработки; 2) при пассивации мелкой донорной примеси в зависимости от времени отжига.

6. Установлено влияние температуры и длительности обработки атомарным водородом, а также защитной плёнки SiO_2 на статические характеристики диодных арсенидогаллиевых структур с барьером Шоттки.

7. Показана возможность увеличения пробивного напряжения за счёт изменения профиля легирования при обработке атомарным водородом. Предложены оптимальные режимы обработки, обеспечивающие максимальные значения обратных напряжений и близкое к единице значение показателя идеальности. Установлены причины, приводящие к изменению статических приборных характеристик диодов с барьером Шоттки под воздействием атомарного водорода.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

- [1]. Торхов Н.А., Божков В.Г. Влияние атомарного водорода на свойства поверхности эпитаксиального *n-GaAs* // Поверхность.-2001.-№ 8.-С.100.
- [2]. Торхов Н.А., Еремеев С.В. Влияние обработки атомарным водородом на свойства поверхности *n-p⁺-GaAs* структур // ФТП.-1999.-Т.32.-№11.-С.1209.
- [3]. Панин А.В., Торхов Н.А. Влияние защитных плёнок *SiO₂* на диффузию атомарного водорода при гидрогенизации эпитаксиального *n-GaAs* // ФТП.-2000.-Т.34.-№6.-С.698.
- [4]. Божков В.Г., Кагадей В.А., Торхов Н.А. Влияние гидрогенизации на свойства контактов металл-*GaAs* с барьером Шоттки // ФТП.-1998.-Т.33.-№11.-С.1343.
- [5]. Божков В.Г., Кагадей В.А., Торхов Н.А. Влияние атомарного водорода на свойства контактов металл-*GaAs* с барьером Шоттки // Изв. ВУЗов. Физика.-1997.-№8.-С.115.
- [6]. Торхов Н.А. Причины, приводящие к изменению статических ВАХ гидрогенизированных *Me-n-p⁺ GaAs* диодных структур с барьером Шоттки // ФТП.-2002.-Т.36.-№4.-С.437.
- [7]. Торхов Н.А., Ивонин И.В., Черников А.В. Аморфизация приповерхностной области эпитаксиального *n-GaAs* под воздействием атомарного водорода // ФТП.-2002.-Т.36.-№7.-С.885.
- [8]. Торхов Н.А. Эффект баллистического переноса электронов в *Me-n-p⁺ GaAs* структурах с Барьером Шоттки // ФТП.-2001.-Т.35.-№7.-С.823-830.
- [9]. Божков В.Г., Кагадей В.А., Торхов Н.А. Исследование пассивации электрической активности примесей и дефектов в *GaAs* при гидрогенизации. 4-Th International conference on actual problems of electronic instrument engineering proceedings. "APEIE-98" // Russia. Novosibirsk.-1998.- September 23-26.-№2.-С.207.
- [10]. Божков В.Г., Кагадей В.А., Торхов Н.А. Влияние обработки в атомарном водороде на скорость травления эпитаксиальных слоев арсенида галлия и обратное напряжение структур с барьером Шоттки // Application of the conversion research results for international cooperation "SIBCONVERS' 99". Russia. Tomsk.-1999.-May 18-20.-№2.-С.480.
- [11]. Божков В.Г., Кагадей В.А., Проскуровский Д.И., Торхов Н.А. Влияние обработки в атомарном водороде на свойства приповерхностных слоев *GaAs* и на характеристики структур *Au-n-p⁺* с барьером Шоттки // 4 Российская конференция по физике полупроводников "Полупроводники 99". Новосибирск. Тезисы докладов.-1999.- Октябрь 25-29.-С.336.
- [12]. Божков В.Г., Кагадей В.А., Торхов Н.А. Влияние обработки в атомарном водороде на обратное напряжение *Au-n-p⁺ GaAs* структур с барьером Шоттки // 10th International conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials (RPC-10). Materials of the conference. Tomsk. Russia.-1999.- September. 21.

[13]. Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В., Сохарева В.В. Стабильность эффекта пассивации мелкой донорной примеси // Девятая конференция “Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V”. Томск . Россия.-2006.-Октябрь 3-5.

[14]. Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В. Влияние электрического поля на стабильность пассивации электрической активности примесей и дефектов в n-GaAs при гидрогенизации // Девятая конференция “Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V”. Томск. Россия.-2006.-Октябрь 3-5.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Esaki. L. // IEEE Journal of Quantum Electronics.-1986.-Т.22.-№9.-С.1611.
- [2]. Collins S.D., Lowet D., Barker J.R.// J. Phys. C: Solid State Phys.-1987.-Т.20.-С.6213.
- [3]. Чуприков Н.Л. Туннелирование в одномерной системе N одинаковых потенциальных барьеров // ФТП.-1996.-Т.30.-№3.-С.443.