

06

## Применение алмазоподобных углеродных пленок для просветления кристаллов полуизолирующего GaAs в ИК-области спектра

© Н.И. Клюй, А.И. Липтуга, В.Б. Лозинский,  
А.Н. Лукьянов, А.П. Оксанич, В.А. Тербан

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины,  
Киев

Кременчугский государственный университет

им. Михаила Остроградского, Украина

ОАО „Силикон“, Светловодск, Украина

E-mail: klyui@isp.kiev.ua

Поступило в Редакцию 7 марта 2012 г.

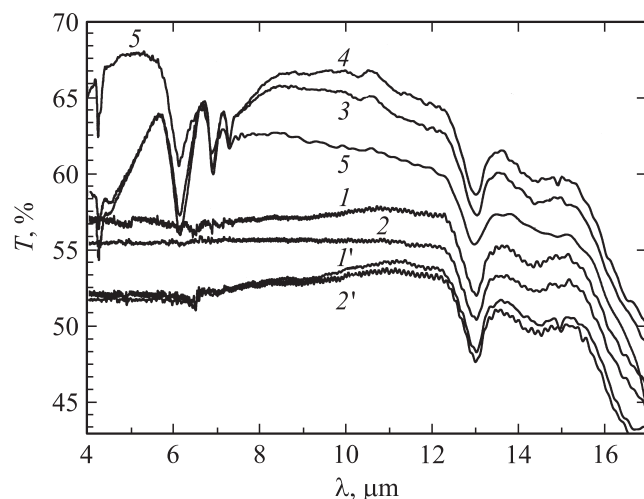
Проведено исследование влияния обработок в плазме различных газов и последующего осаждения алмазоподобных углеродных пленок (АУП) на пропускание кристаллов полуизолирующего GaAs в ИК-области спектра. Показано, что осаждение АУП толщиной 1–1.5  $\mu\text{m}$  позволяет увеличить пропускание GaAs в диапазоне 4–15  $\mu\text{m}$ , причем предварительная обработка в плазме  $\text{H}^+$  или  $\text{Ar}^+$  увеличивает оптическое пропускание структуры АУП–GaAs. Предложен механизм, объясняющий влияние плазменной обработки на оптическое пропускание полуизолирующего GaAs в ИК-области спектра.

Полуизолирующий арсенид галлия широко используется для изготовления оптических элементов ИК-оптики [1]. Существенные потери на отражение света, обусловленные высокими значениями показателя преломления GaAs в ИК-области спектра [2,3], приводят к необходимости применения антиотражающих покрытий. По оптическим свойствам в ИК-области спектра для этого хорошо подходят аморфные гидрогенизированные углеродные пленки (a-C:H) [4]. Из-за наличия в пленках  $sp^3$ -координированных связей их часто называют алмазоподобными углеродными пленками (АУП). Для уменьшения уровня внутренних механических напряжений в толстых пленках (1.0–1.5  $\mu\text{m}$ ), которые обычно используются в ИК-области спектра, в газовую смесь в процессе

осаждения вводится азот, в результате чего осаждаются а-С : Н : N пленки [5]. В ряде случаев АУП применяются для просветления GaAs в составе многослойных просветляющих покрытий [6]. Необходимо отметить, что благодаря возможности в широких пределах изменять оптические свойства АУП прямо в процессе осаждения в одном технологическом процессе [5] возможно конструирование многослойных покрытий только с применением АУП. Ранее нами было показано, что применением плазменных обработок перед осаждением АУП на кристаллы CdZnTe можно существенно повысить пропускание материала в ИК-области спектра [7]. В данной работе исследовалась возможность улучшения пропускания структур пленка а-С : Н : N—кристалл GaAs за счет проведения обработок GaAs в плазме различных газов перед осаждением пленки.

Кристаллы полуизолирующего GaAs с ориентацией (100), легированные Cr (с удельным сопротивлением  $1 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ) были выращены методом Чохральского с жидкостной герметизацией  $\text{Ba}_2\text{O}_3$ . Обработка в плазме водорода, азота или аргона и осаждение пленок проводились в установке плазмохимического осаждения (PE-CVD — plasma-enhanced chemical vapor deposition). Плазменные обработки проводились в плазме  $\text{H}^+$ ,  $\text{N}^+$  или  $\text{Ar}^+$  на протяжении 15 min при мощности ВЧ-разряда 175 W на частоте 13.56 MHz. Осаждение пленки а-С : Н : N на GaAs производилось из газовой смеси при парциальном давлении азота в плазме 45% от общего давления (105 Pa) на протяжении 45 min при мощности ВЧ-разряда 200–250 W. Показатель преломления АУП измерялся на длине волны  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  при помощи эллипсометра ЛЭФ-3М. Толщина и показатель преломления пленок изменялись в пределах 1–1.5 и 1.8–2.0  $\mu\text{m}$  соответственно. В работе [8] были проведены измерения показателя преломления АУП и их теоретический анализ с помощью теории классических осцилляторов, из которого следует, что оптические постоянные АУП в ИК-диапазоне имеют слабую дисперсию, а значения оптических постоянных, измеренные на длине волны  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ , мало отличаются от значений в ИК-области спектра. Таким образом, оптические постоянные АУП в ИК-диапазоне имеют слабую дисперсию, а значения оптических постоянных, измеренные на длине волны  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ , мало отличаются от значений в ИК-области.

Для исследования оптических свойств измерялись ИК-спектры пропускания на Фурье-спектрометре Infracum FT-801 в спектральном интервале 5–15  $\mu\text{m}$ . Морфология поверхности исследуемых образцов

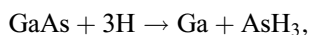


**Рис. 1.** Спектры пропускания ИК-излучения образцов GaAs: 1 — исходный; 2 — после обработки в плазме  $H^+$ ; 3 — GaAs с нанесенным слоем АУП (режим № 4, табл. 2); 4 — GaAs с предварительной обработкой в плазме  $H^+$  и нанесенным слоем АУП (режим № 4, табл. 2); 5 — GaAs с предварительной обработкой в плазме  $H^+$  и нанесенным слоем АУП (режим № 2, табл. 2); 1' — исходный; 2' — после обработки в плазме  $Ar^+$  (для удобства спектры 1' и 2' смещены вниз по оси ординат на 5%).

до и после обработок изучалась на атомно-силовом микроскопе (FCV) Nanoscope IV фирмы Digital Instruments.

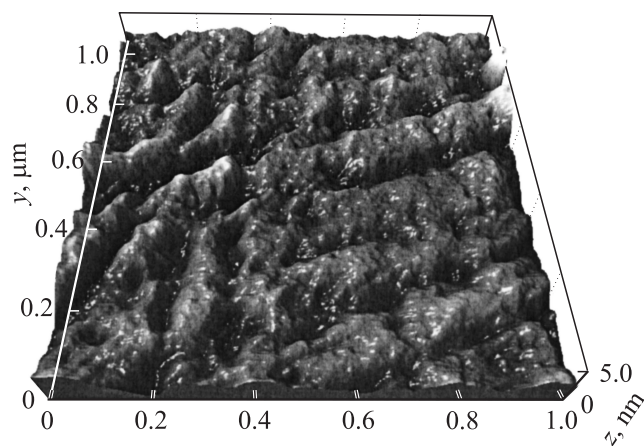
На рис. 1 представлены спектры ИК-пропускания кристаллов полупроводящего GaAs до обработок, после плазменных обработок, а также после осаждения АУП в различных режимах. Видно, что плазменная обработка в плазме водорода приводит к уменьшению пропускания во всем исследуемом спектральном диапазоне (рис. 1, кривая 2) по сравнению с исходным образцом (рис. 1, кривая 1). Интересно отметить, что вопреки ожиданию обработка в плазме аргона существенно слабее уменьшает пропускание в области  $\lambda > 7 \mu m$ , чем обработка в водороде. Более того, при  $\lambda < 7 \mu m$  пропускание либо практически не изменяется, либо незначительно растет (рис. 1, кривая 2'). Логично предположить, что обработка намного более тяжелыми ионами

аргона должна приводить к генерации большего числа радиационных дефектов и их комплексов [9], тогда как бомбардировка кристалла легкими ионами водорода может вызывать только генерацию точечных структурных дефектов. В свою очередь образование существенно более разупорядоченного поверхностного слоя в обработанном кристалле GaAs должно приводить к большему падению пропускания. Приведенные на рис. 1 экспериментальные результаты можно объяснить, если принять во внимание следующие процессы. Во-первых, обработка в плазме водорода может приводить к ускоренной диффузии водорода в глубь кристалла и, как показано в [10], к формированию структурных дефектов типа трещин, включений и других. Кроме того, длительная экспозиция в плазме, содержащей водород, может инициировать селективный абляционный процесс

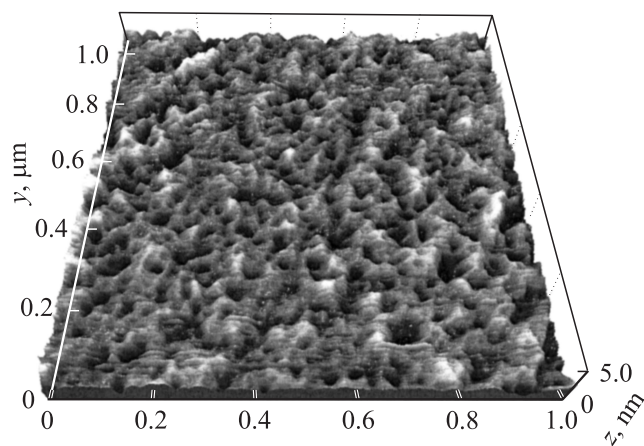


приводящий к уменьшению содержания As в приповерхностном слое и образованию поверхностного слоя Ga [11]. Последнее, в свою очередь, может существенно влиять на оптическое пропускание кристалла в целом. Во-вторых, при плазменной обработке тяжелыми ионами аргона наряду с процессом структурного разупорядочения имеет место конкурирующий процесс плазменно-ионного травления, приводящий к частичному распылению и удалению части нарушенного слоя [12]. Отметим, что уменьшение пропускания после плазменных обработок не может быть объяснено появлением поверхностного рельефа и рассеянием света, так как исследования, выполненные на АСМ, показали, что рельеф, существующий на поверхности исходного полированного кристалла GaAs (рис. 2), даже несколько сглаживается после обработок (рис. 3).

После осаждения АУП на исходные образцы GaAs наблюдается значительное увеличение пропускания практически во всем исследованном спектральном диапазоне (кривая 3, рис. 1). Это обусловлено уменьшением отражения за счет эффекта просветления алмазоподобной пленкой. Определенные нами значения интегрального пропускания структур АУП–GaAs в спектральном интервале 2.5–16.5  $\mu\text{m}$  приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения представлены данные, полученные по результатам работы [4]. Отметим, что различия в величине эффекта просветления (образцы № 2 и 5 в таблице 1) обусловлены различиями в свойствах исходных кристаллов GaAs. Кроме того, как



**Рис. 2.** АСМ-снимок поверхности исходного образца GaAs.



**Рис. 3.** АСМ-снимок поверхности образца GaAs после обработки в плазме водорода (мощность разряда 175 W, давление газа 0.8 Торг и время обработки 15 min).

было установлено, на оптические свойства полуизолирующего GaAs влияет высокочастотное электромагнитное поле как при плазменных

**Таблица 1.** Значения относительного интегрального изменения пропускания кристаллов полупроводящего GaAs в спектральном интервале 2.5–16.5  $\mu\text{m}$  после обработок ( $T/T_0$ )

| № | Образец                            | $T/T_0$ |
|---|------------------------------------|---------|
| 1 | GaAs + АУП [4]                     | 1.065   |
| 2 | GaAs + АУП (№ 4)                   | 1.047   |
| 3 | GaAs + Ar <sup>+</sup> + АУП (№ 4) | 1.089   |
| 4 | GaAs + Ar <sup>+</sup> + АУП (№ 2) | 1.065   |
| 5 | GaAs + АУП (№ 4)                   | 1.085   |
| 6 | GaAs + H <sup>+</sup> + АУП (№ 4)  | 1.105   |
| 7 | GaAs + H <sup>+</sup> + АУП (№ 2)  | 1.091   |

Номера режимов осаждения АУП (в скобках) соответствуют таблице 2.

обработках, так и в процессе осаждения АУП. Данный эффект требует дальнейшего исследования и будет детально проанализирован в будущем. Вместе с тем важный результат, который необходимо отметить в первую очередь, это значительно больший эффект просветления для кристалла GaAs, прошедшего плазменную обработку в водороде перед осаждением АУП (кривая 4, рис. 1), по сравнению с необработанным кристаллом (кривая 3, рис. 1). Видно, что, несмотря на уменьшение пропускания, после плазменной обработки (кривая 2, рис. 1), после осаждения АУП на обработанную поверхность пропускание во всем исследованном спектральном диапазоне существенно превышает пропускание структур АУП–GaAs без обработки. Отметим, что для кристаллов, прошедших предварительную обработку в плазме аргона, наблюдался эффект, аналогичный тому, что имел место при обработке в плазме водорода. Об этом свидетельствуют результаты по интегральному пропусканию, представленные в табл. 1. Данный эффект, по нашему мнению, обусловлен, с одной стороны, формированием сложной оптической системы после плазменной обработки, как это наблюдалось ранее для кристаллов CdZnTe [7]. С другой стороны, на свойства кристаллов полупроводящего GaAs могут влиять процессы генерации и релаксации механических напряжений в процессе плазменных обработок и под действием ВЧ-электромагнитного поля. Такая ВЧ-обработка может приводить к разогреву кристалла даже под маской, что, в свою очередь, может изменять свойства кристалла, в том числе

**Таблица 2.** Параметры процесса осаждения АУП, значения показателя преломления ( $n$ ) и скорости роста ( $r$ ) пленок

| Образец | Мощность разряда, W | $n^*$ | Скорость роста $r$ , nm/min |
|---------|---------------------|-------|-----------------------------|
| 1       | 150                 | 1.540 | 10.6                        |
| 2       | 200                 | 1.756 | 21.3                        |
| 3       | 225                 | 1.849 | 25.5                        |
| 4       | 250                 | 1.938 | 31.9                        |

\* Значения показателя преломления  $n$  определены для длины волны  $\lambda = 632.8$  nm при помощи эллипсометра ЛЭФ-3М.

электрические и оптические [13,14]. Отметим, что кратковременная плазменная обработка (в  $Ag^+$ ) применялась ранее для улучшения адгезии пленки к подложке [4], однако о каком-либо влиянии такой обработки на свойства структур АУП–GaAs авторы не сообщают. Максимум пропускания структур АУП–GaAs из работы [4] находится в области  $\sim 4\text{--}5\ \mu\text{m}$ , что обусловлено оптическими свойствами и толщиной АУП.

Из табл. 1 видно, что значения интегрального пропускания, полученные для исходного GaAs с АУП (обр. № 2), несколько ниже, а для обр. № 5 выше, нежели полученные в [4] (обр. № 1 в табл. 1). В то же время после плазменных обработок и осаждения АУП интегральное пропускание для структур № 3 и 6 гораздо выше, чем для структуры № 1. Отметим, что АУП в этом случае были получены в режиме № 4 из табл. 2. Максимальное пропускание в этом случае наблюдается в спектральном интервале  $9\text{--}11\ \mu\text{m}$ . При уменьшении толщины и показателя преломления пленки (режим № 2, табл. 2) максимум пропускания смещается в область меньших длин волн (кривая 5 на рис. 1), а интегральное пропускание возрастает в 1.065–1.91 раз по сравнению с непросветленным образцом (обр. № 4 и 7 в табл. 1). Появление после осаждения АУП дополнительных полос поглощения в области  $4\text{--}7\ \mu\text{m}$  обусловлено наличием в пленке водорода и соответственно поглощением на связях С–Н различной конфигурации [15]. Полоса в области  $13\ \mu\text{m}$  обусловлена наличием примеси кремния в GaAs, что, в свою очередь, является следствием использования кварцевых тиглей при выращивании кристаллов.

Таким образом, показано, что с точки зрения увеличения пропускания поулизирующего GaAs в ИК-области спектра перспективным является проведение плазменных обработок (в особенности водородных) перед нанесением алмазоподобной углеродной пленки, что одновременно позволяет обеспечить высокую адгезию пленки к подложке.

Авторы благодарны канд. физ.-мат. наук П.М. Литвину за проведение исследований на атомно-силовом микроскопе.

## Список литературы

- [1] *Moss T.S., Burrell G.J., Ellis B.* Semiconductor Opto-Electronics. Butterworth & Co (Publishers) Ltd, 1973.
- [2] *Palik E.D.* Handbook of Optical Constants in Solids. Academic Press, 1985.
- [3] *Hilton Sr., A.R.* // Proc. SPIE. 1990. V. 1307. P. 516.
- [4] *Klibanov L., Croitoru N., Seidman A., Gilo M., Dahan R.* // Opt. Eng. 2000. V. 39. N 4. P. 989.
- [5] *Klyui N.I., Piryatinskii Yu.P., Semenovich V.A.* // Materials Lett. 1998. V. 35. P. 334.
- [6] *Nagashima M., Wada H.* // IEEE Transactions on Fundamentals and Materials. 2007. V. 127. N 7. P. 375.
- [7] *Sizov F.F., Klyui N.I., Lukyanov A.N., Savkina R.K., Smirnov A.B., Evmenova A.Z.* // Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. N 5. P. 377.
- [8] *Klyui N.I., Litovchenko V.G., Lukyanov A.N., Neselevskaya L., Sarikov A.V.* // Tech. Phys. 2006. V. 51. N 5. P. 654.
- [9] *Смирнов Л.С.* (ред.). Физические процессы в облученных полупроводниках. Новосибирск: Наука, 1977.
- [10] *Pincik E., Jergel M., Falcony C., Ortega L., Ivanco J., Brunner R., Kucera M.* // Thin Solid Films. 2003. V. 433. P. 108.
- [11] *Augelli V., Ligonzo T., Minafra A., Schiavulli L., Capozzi V., Perna G., Ambrico M., Losurdo M.* // J. Luminescence. 2003. V. 102–103. P. 519.
- [12] *Surdu-Bov C.C., Sullivan J.L., Saied S.O., Layberry R., Aflori M.* // Appl. Surf. Science. 2002. V. 202. P. 183.
- [13] *Liu H., Sun W., Hao Q., Wang H., Liu C.* // J. Alloys and Compounds. 2009. V. 475. P. 923.
- [14] *Markov A.V., Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Bolsheva Y.N., Govorkov A.V., Sharonov B.N.* // Solid-State Electronics. 2002. V. 46. P. 269.
- [15] *Ristein J., Stief R.T., Ley L., Beyer W.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 3836.