

06;12

©1995 г.

## ВЛИЯНИЕ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА СТРУКТУР SiO<sub>2</sub>-GaAs

Ю.Бреза, П.И.Диденко, Р.В.Конакова, В.В.Миленин, Г.Ф.Романова

Словацкий технический университет, Братислава  
Институт физики полупроводников АН Украины,  
252650, Киев, Украина  
(Поступило в Редакцию 13 июля 1994 г.)

Исследованы физико-химические процессы в структурах SiO<sub>2</sub>-GaAs, изготовленных методами высокотемпературного разложения тетраэтоксисилана и осаждении из газовой смеси SiH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar, при облучении гамма-квантами <sup>60</sup>Co в интервале доз 10<sup>5</sup>-10<sup>8</sup> Р. Показано, что радиационная деградация структуры SiO<sub>2</sub>-GaAs обусловлена межфазными взаимодействиями на границе раздела фаз.

### Введение

В [1-3] было показано, что, используя  $\gamma$ -излучение <sup>60</sup>Co в режиме "малых" доз, можно изменять химический состав и протяженность переходного слоя гетероперехода металл-полупроводник. Наблюдаемая перестройка межфазной границы сопровождается переходом гетероструктур к более термодинамически равновесному состоянию с пониженным уровнем собственных механических напряжений. Присутствие значительных механических напряжений является также одним из существенных недостатков структур арсенида галлия с диэлектрическими слоями, получаемыми за счет внешних источников [4]. Собственные деформации изменяют соотношение и направленность диффузионных потоков компонент КМП, приводят к перестройке точечных и протяженных дефектов [2,3]. Используя  $\gamma$ -облучение, можно управлять протяженностью переходного слоя, а также дефектной структуры в приповерхностном слое полупроводника [1,5,6], что особенно существенно для гетероструктур диэлектрик-арсенид галлия, формируемых высокотемпературными и плазмохимическими методами, позволяющими получать слои с хорошей адгезией, но сопровождается значительной деструкцией приповерхностных слоев полупроводника [4,7].

Диэлектрические слои  $\text{SiO}_2$  на (100) GaAs-типа получали методами высокотемпературного разложения тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  в системе проточного типа с использованием в качестве транспортирующего газа аргона либо осаждением из газовой смеси  $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ . Пиролиз осуществлялся на поверхности подложки при температуре подложки  $650^\circ\text{C}$ , толщина выращенных слоев составляла  $0.25\text{--}0.4\text{ мкм}$ . В случае использования в качестве газовой смеси сильно разбавленного аргоном силана осаждение  $\text{SiO}_2$  осуществлялось при температуре  $300^\circ\text{C}$  с последующим отжигом образцов при  $450\text{--}470^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. Толщина полученных этим методом слоев составляла  $0.3\text{--}0.4\text{ мкм}$ .

Данные о химическом составе и структуре выращенных слоев  $\text{SiO}_2$  получали с помощью электронной оже-спектроскопии (ЭОС) [8], масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) [9] при распылении ионами Ar ( $E_{\text{и}} = 2\text{ кэВ}$ ,  $j = 20\text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ ). В масс-спектрах фиксировались элементарные вторичные ионы (ВИ)  $\text{Si}^+$  и  $\text{Ga}^+$ , а также кластерные вторичные ионы (ВКИ)  $\text{SiO}^+$ ,  $\text{Ga}_2^+$ ,  $\text{GaO}^+$  и следы  $\text{AsO}^+$  и  $\text{GaO}^+$ . Спектры ВКИ дают информацию о локальных атомных конфигурациях, существующих в матрице и являющихся предшественниками формирования кластеров [10]. В процессе распыления непрерывно контролировались энергетические спектры вторичных ионов (ЭС ВИ). В ЭС ВИ, соответствующих кремний-кислородной матрице, максимумы сдвинуты в сторону более высоких энергий по сравнению с их положением вблизи полупроводниковой подложки, что связано с зарядением диэлектрика [11]. Постепенное изменение потенциала поверхности по мере распыления приводит к смещению этих ЭС ВИ в целом в сторону более низких энергий. В ЭС ВИ  $\text{Ga}^+$  и комплексов  $\text{Ga}_2^+$ ,  $\text{GaO}^+$  в некоторый момент времени появляется расщепление на высоко- и низкоэнергетические компоненты: первая совпадает с положением на энергетической шкале  $\text{Si}^+$  и соответствует материалу, вошедшему в структуру диэлектрического слоя, вторая соответствует потенциалу подложки и свидетельствует об эмиссии ВИ из участков, имеющих хороший электрический контакт с подложкой. Далее будем обозначать их индексами  $H$  и  $B$ .

Облучение образцов  $\gamma$ -квантами осуществлялось в диапазоне доз  $10^5\text{--}10^8\text{ Р}$  от источника  $^{60}\text{Co}$ . Скорость набора дозы  $300\text{ Р/с}$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1–5 показаны профили ВИ для структуры  $\text{SiO}_2\text{--GaAs}$ , полученной разложением тетраэтоксисилана. Отметим, что граница раздела не является резкой, а увеличение выхода  $\text{Si}^+$  и  $\text{SiO}^+$  в переходной области гетероконтакта свидетельствует о том, что структура этого слоя существенно отличается от состояния в объеме окисной фазы. Это подтверждает и появление в этой области расщепленных по энергиям ионов  $\text{Ga}^+$  и сопутствующих ему  $\text{Ga}_2^+$  и  $\text{GaO}^+$ , указывающее на морфологическую и химическую гетерогенность границы раздела. Последняя обусловлена включением Ga (компоненты  $[\text{Ga}^+]_B$  и  $[\text{GaO}^+]_B$ )

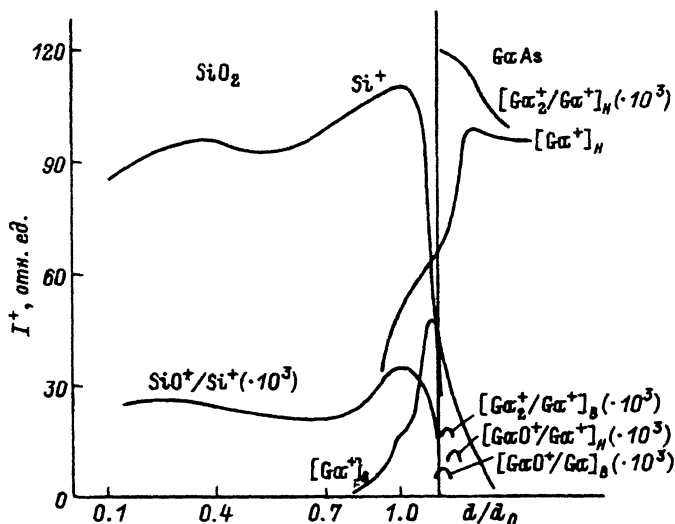


Рис. 1. Профили выхода ВИ при распылении системы  $\text{SiO}_2\text{-GaAs}$  (контрольный образец) ( $d_0$  — толщина окисла).

непосредственно в структуру окисной сетки.  $[\text{Ga}_2^+]_H$  фиксируется только в очень узком слое около границы раздела и практически отсутствует в  $\text{SiO}_2$  (сравним с  $[\text{Ga}^+]_B$ ). Интенсивность эмиссии  $[\text{Ga}_2^+]_H$  имела максимум у границы раздела (со стороны GaAs), затем снижалась до стационарного уровня, характерного для распыления GaAs [12]. Что касается эмиссии As, то известно, что в силу высокого потенциала ионизации интенсивность  $\text{As}^+$  на 4–5 порядков ниже интенсивности  $\text{Ga}^+$  и в спектрах положительных ВИ при распылении GaAs он практически не фиксируется. Кластеры  $\text{AsO}^+$  имеют существенно более высокий выход и в случае проникновения As в  $\text{SiO}_2$  должны бы быть замечены при концентрациях  $> 0.01$  ат.%. Однако незначительные следы  $\text{AsO}^+$  отмечены только у самой границы раздела.

Таким образом, можно сделать определенные выводы о морфологии исследуемой системы. Область GaAs, примыкающая к границе раздела, обогащена Ga. Ga в процессе осаждения  $\text{SiO}_2$  проникает в пограничный слой окисла и находится в нем в химически неэквивалентных состояниях. Наблюдается нарушение сплошности пограничного слоя  $\text{SiO}_2$ .

Изменения в системе  $\text{SiO}_2\text{-GaAs}$  под воздействием  $\gamma$ -облучения связаны прежде всего с дальнейшим проникновением Ga в  $\text{SiO}_2$ . При этом увеличиваются как глубина проникновения, так и интегральное количество Ga, входящего в окисел.

Появление  $[\text{Ga}^+]_B$  во всех случаях наступает раньше, чем  $[\text{Ga}^+]_H$ , однако и последний с ростом дозы появляется все раньше и при облучении дозой  $10^8$  Р глубина проникновения превышает половину толщины  $\text{SiO}_2$  (рис. 2, 3). Поскольку одновременно наблюдается и  $[\text{Ga}_2^+]_B$ , и  $[\text{Ga}_2^+]_H$ , то можно полагать, что при  $\gamma$ -облучении имеет место образование протяженных включений, состоящих из химически несвязанных атомов галлия. Локализация этих включений такова, что они

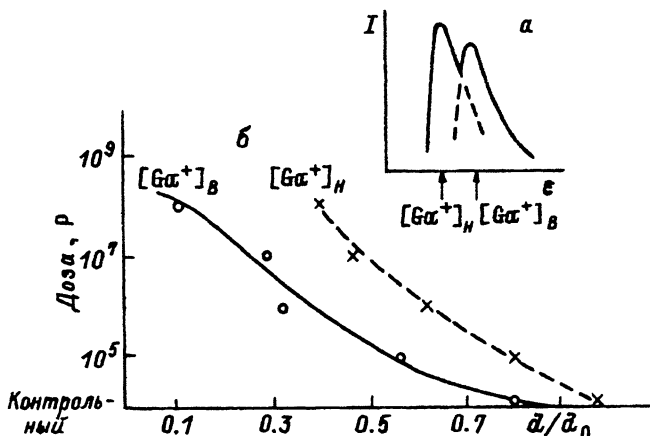


Рис. 2. Изменение интенсивности  $[Ga^+]_B$  и  $[Ga^+]_H$  в масс-спектрах ВИ в зависимости от дозы облучения гетероструктур (а) и схема энергетического спектра ВИ  $Ga^+$  (б).

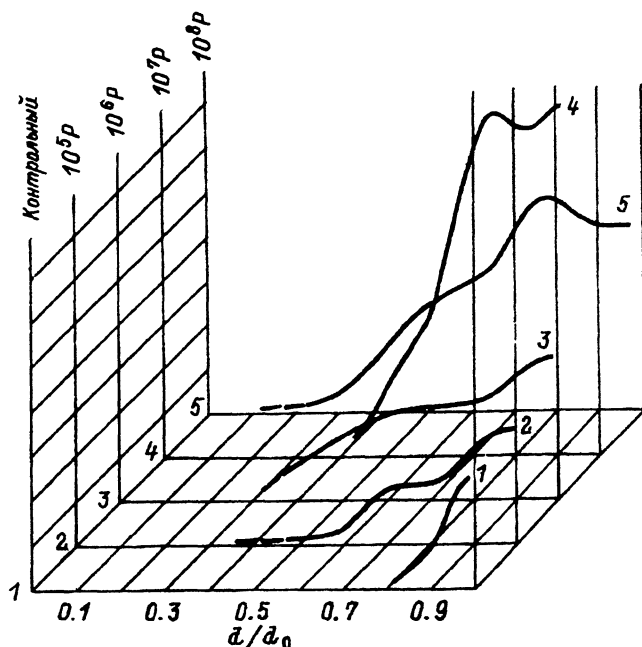


Рис. 3. Профили распределения  $[Ga^+]_B$  в  $SiO_2$ , подвергнутом  $\gamma$ -облучению. 1 — контрольный; облученный дозой: 2 —  $10^5$ , 3 —  $10^6$ , 4 —  $10^7$ , 5 —  $10^8$  Р.

сохраняют хороший контакт с подложкой. Интересна в этом случае эволюция выхода ВКИ  $[Ga_2^+]_B$  и  $[GaO^+]_B$  (рис. 4).  $[Ga_2^+]_B$  появляется у границы раздела, при малых дозах облучения интенсивность его сначала растет. С ростом дозы пространственная область его существенно расширяется, но интенсивность начинает падать, а после  $10^8$  Р

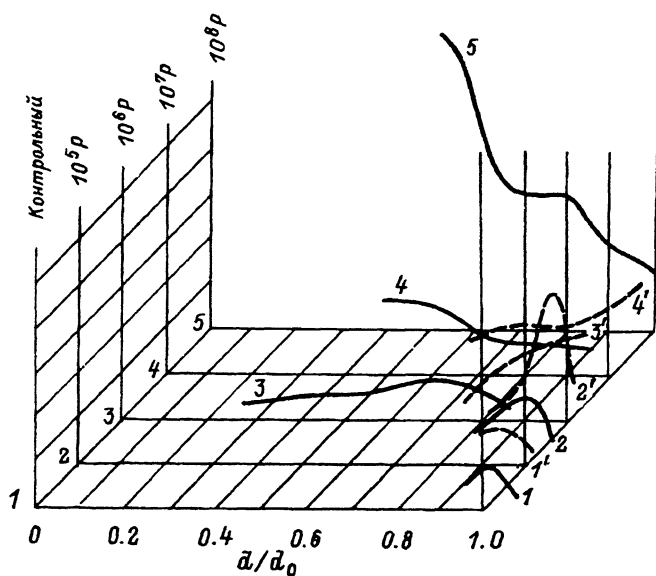


Рис. 4. Эволюция выхода ВИ  $[Ga_2^+]$  (штриховые кривые) и  $[GaO^+]_B$  (сплошные) после облучения.

1 — контрольный; 2 —  $10^5$ , 3 —  $10^6$ , 4 —  $10^7$ , 5 —  $10^8$  P.

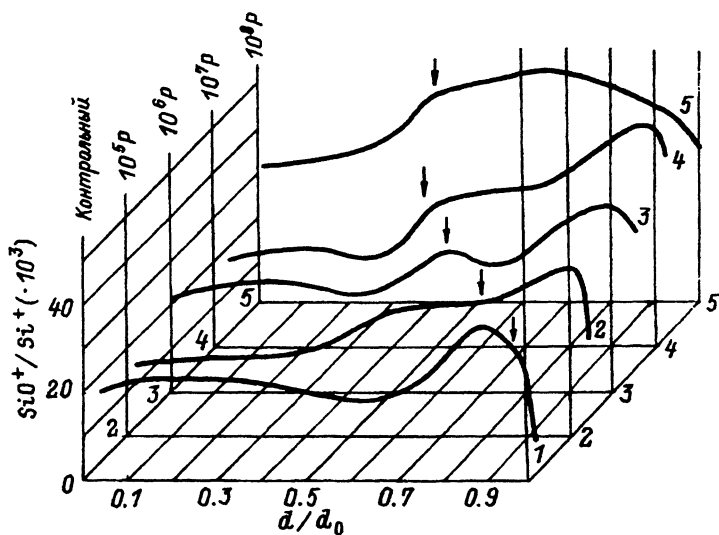


Рис. 5. Изменение относительного выхода кремнекислородных ВКИ при распылении  $SiO_2$  в зависимости от дозы облучения.

1 — контрольный; 2 —  $10^5$ , 3 —  $10^6$ , 4 —  $10^7$ , 5 —  $10^8$  P. Стрелками показаны моменты появления  $[Ga^+]_H$ .

Изменение выхода  $[Ga_2^+]_B$  со стороны  $SiO_2$  и  $[Ga_2^+]_H$  со стороны GaAs в области границы раздела

Доза, Р	$[Ga_2^+/Ga^+]_H \cdot 10^3$	$[Ga_2^+/Ga^+]_B \cdot 10^3$
Контрольный опыт	120	22
$10^5$	65	40
$10^6$	40	22
$10^7$	30	15
$10^8$	25	0

он практически не фиксируется. Взамен этого начинает существенно увеличиваться выход  $[SiO^+]$  и  $[GaO^+]_B$ . Со стороны GaAs с ростом дозы облучения также существенно понижается выход  $[Ga_2^+]_H$  (см. таблицу), свидетельствуя об изменении соотношения компонент вблизи границы раздела и возможном приближении его к стехиометрическому. Естественно, что сильное проникновение Ga не проходит бесследно для структуры окисного слоя, что фиксируется в первую очередь по изменению выхода  $SiO^+$ . При дозах  $10^7$  и особенно  $10^8$  Р он приобретает катастрофический характер (рис. 5). Следует отметить, что поскольку все трансформации  $SiO_2$  начинаются от границы раздела, то практически не изменяется степень гидратации окисла. При малых дозах ( $10^5$  Р) даже происходит определенное выравнивание распределения водорода и гидроксидов по толщине. При этом "рассасывается" пик концентрации у границы раздела, декодировавший область с повышенной концентрацией дефектов.

В отличие от пиролиза тетраэтоксисилана структуры с диэлектриком, полученные разложением моносилана, характеризуются значительно меньшим переходным слоем и более совершенной структурой (отсутствует глубокое проникновение компонент полупроводника в объем  $SiO_2$  (рис. 6)). Хотя в обоих методах нанесения диэлектрика предполагается, что образование  $SiO_2$  происходит без участия подложки, реальная ситуация указывает на взаимодействие осаждаемого слоя с GaAs, влияющее как на фазовый состав и структуру окисного слоя, так и границу раздела  $SiO_2$ -GaAs. Как было показано, степень этих изменений зависит от способа получения  $SiO_2$ . Высокая температура окисления тетраэтоксисилана, близкая к температуре разложения GaAs, длительное (2.5-3 ч) осаждение слоя  $SiO_2$ , выделение газофазных органических радикалов и углерода приводят к тому, что выращенные слои обладают рыхлой структурой, имеют высокую плотность каналов и пор, способствующих межфазному масс-переносу и, следовательно, образованию значительных по размерам переходных областей сложного химического состава.

Основным структурным элементом диэлектрических слоев является кремнекислородный тетраэдр  $SiO_4$  [13], в котором ион кремния  $Si^{4+}$  окружен четырьмя ионами кислорода, часть из которых образует мостики, связывающие тетраэдры. Маловероятно включение в состав окислов исследуемых в данной работе соединений кремния с мышьяком, а также тройных эвтектик на основе Si-O-As, температуры образования которых более  $1000^\circ C$  [14]. Вместе с тем в переход-

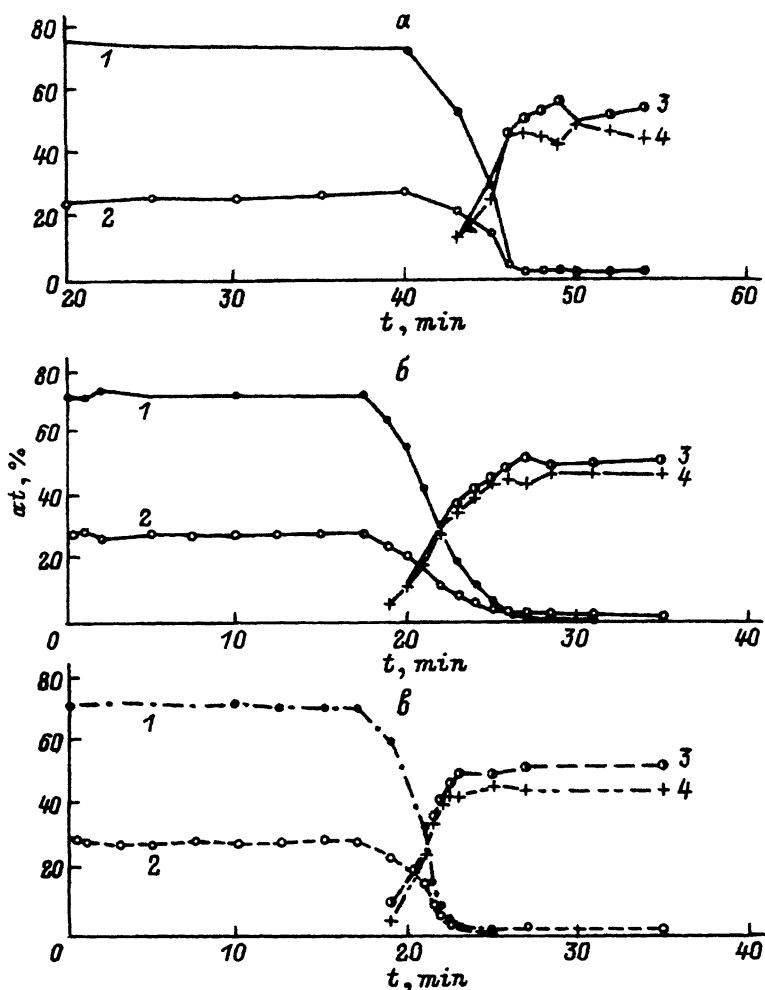
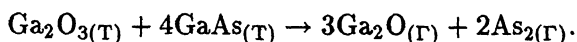


Рис. 6. Профили распределения элементов в гетероструктуре  $\text{SiO}_2\text{-GaAs}$ , полученной пиролизом моносилана, до и после облучения  $\gamma$ -квантами. *a* — контрольный; *б* — облученный дозой  $10^6$  P; *в* — дозой  $10^7$  P; 1 — Si, 2 — O<sub>2</sub>, 3 — Ga, 4 — As.

ной области гетеропары могут наблюдаться отклонения в структурной сетке стеклообразного  $\text{SiO}_2$  как за счет примесных включений (замена Si на Ga и кислорода на As), так и изменения структурного элемента, вызванного сочленением окисной фазы кремния с кислородными соединениями мышьяка и галлия. Эти изменения особенно существенны при повышении температуры [15]. Учитывая предельную температуру получения  $\text{SiO}_2$  ( $610^\circ\text{C}$ ), можно полагать большую вероятность реакции [15]



Химически активная моноокись галлия и атомарный галлий захватываются растущей пленкой  $\text{SiO}_2$ . Их содержание в окисном слое опре-

деляется температурой и морфологией растущего слоя: оно меньше в слоях, полученных пиролизом моносилана. Интенсивное проникновение галлия в пленку  $\text{SiO}_2$  наблюдалось и в [16] при использовании высокотемпературной ( $640^\circ\text{C}$ ) технологии.

Облучение слабо изменяет распределение компонент в гетероструктурах со слоем  $\text{SiO}_2$ , осажденным из газовой смеси с моносиланом, и оказывает существенное влияние на характеристики структур с пиролитически осажденным  $\text{SiO}_2$  из кремнийорганического соединения. Можно полагать, что облучение  $\gamma$ -квантами приводит к образованию активных макрорадикалов кремнекислородных комплексов и анион-радикалов  $\text{O}_2^-$  [17], что стимулирует структурные превращения в окисном слое. Связи в кремнекислородных тетраэдрах ковалентные, поэтому подвижность  $\text{Si}^{4+}$  мала, так как растягивание этих связей и изменение углов между ними требует больших усилий. В силу изложенного тетраэдры  $\text{SiO}_4$  склонны к комплексообразованию и создают непрерывно пространственные сетки разориентированных тетраэдров, соединенных друг с другом через общие кислородные ионы. Наличие химически активных радикалов усиливает этот процесс. Усиление процессов кристаллизации в силикатных стеклах различного состава при облучении наблюдалось в [18]. Было показано, что рост скорости зарождения кристаллов в этих стеклах увеличивается в сотни раз при облучении рентгеновскими квантами и обнаружена пропорциональность между длительностью облучения и ростом числа кристаллов. Именно с этим обстоятельством может быть связано слабое проникновение компонент полупроводника в окисные слои, получаемые при разложении моносилана, при их облучении. Степень комплексообразования, а следовательно, и образования структуры  $\text{SiO}_2$  изменяется в присутствии примесей. В [13] было показано, что перестройка структуры окисла в этом случае может быть настолько радикальной, что возможно изменение основной структурной единицы, определяющей его строение. Глубокое проникновение Ga в глубь окисного слоя, полученного пиролизом тетраэтоксисилана, деформирует структурную сетку окисной фазы, препятствуя ее конденсации. Но главные изменения в структуре окисной фазы, по-видимому, связаны с присутствием в ней монооксида галлия. Переход кислорода от галлия к активизируемым  $\gamma$ -облучением кремнекислородным комплексам приводит к их дроблению [13] и, как следствие, к увеличению выхода  $\text{SiO}^+$  при распылении. Макрогетерогенность структуры такого слоя является причиной повышенного содержания компонент полупроводника в нем. Их диффузионное перераспределение определяет протяженность переходной области. В то же время для окисных слоев, полученных осаждением из моносилана, геометрические размеры переходного слоя при облучении изменяются слабо, а их возрастание обеспечивается в первую очередь за счет внедрения Si и кислорода в полупроводниковую подложку.

Возникающие в результате внедрения профили концентраций атомов кремния и кислорода в GaAs можно построить сравнением кривых на рис. 6, выбрав в качестве начала отсчета точку, соответствующую максимальной концентрации кислорода и кремния. Для каждой ординаты определялись относительная концентрация Si и O и эффект радиационного воздействия, представляющий сдвиг профиля распре-



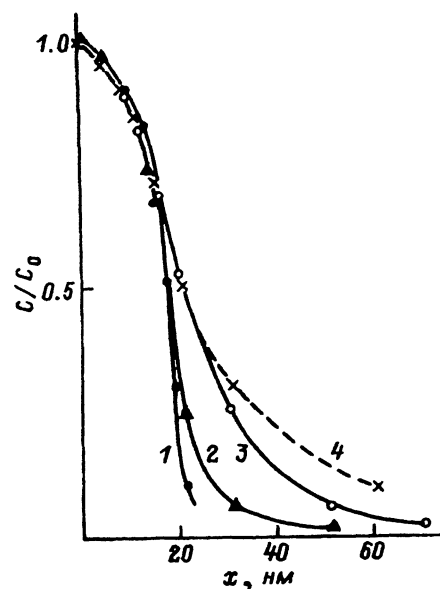


Рис. 7. Нормированные изменения атомных концентраций кремния (1, 4) и кислорода (2, 3) в приповерхностном слое GaAs для доз облучения  $10^6$  (1, 2),  $10^7$  Р (3, 4).

ления компонент Si и O в данной точке облученного и необлученного образцов. Построенная таким образом зависимость представлена на рис. 7. Полученный концентрационный профиль состоит из круто спадающего и появляющегося при дозе облучения  $10^7$  Р пологого участка. На участке крутого спада облучение не оказывает заметного влияния на диффузионный профиль, что, по-видимому, обусловлено тем, что в этой области концентрация структурных нарушений, вызванных особенностями конденсации окисного слоя, значительно больше, чем возникающих при облучении. Появление пологих участков ускоренной диффузии в более глубоких объемных слоях обусловлено диффузией по структурным дефектам.

Таким образом, данные рис. 7 свидетельствуют о том, что диффузионные распределения Si и O в GaAs не подчиняются, как ожидалось, уравнению диффузии с постоянным источником [19]

$$C(x)/C_0 = \operatorname{erf} c \frac{x}{2\sqrt{Dt}},$$

где  $D$  — радиационно стимулированный коэффициент диффузии,  $t$  — время набора дозы.

Вместе с тем наличие симбатных изменений кривых для кислорода и кремния на рис. 7 при их незначительных отличиях по величине смещения указывает на возможность масс-переноса за счет связанных Si-O комплексов. В этом случае понятны близость коэффициентов диффузии кислорода и кремния, а также значительное превышение вычисленного коэффициента диффузии кислорода ( $1.4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) по сравнению с соответствующей величиной, полученной экстраполяцией измеренных значений  $D$  в диапазоне температур  $900\text{--}1200^\circ\text{C}$  [20] к комнатным ( $\sim 10^{-22} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ).

- [1] *Нестеренко Б.А., Миленин В.В., Наумовец А.А. и др. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 6. С. 899-904.*
- [2] *Груша С.А., Конакова Р.В., Миленин В.В. и др. // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1990. Вып. 5(208). С. 68-72.*
- [3] *Вдовин В.И., Конакова Р.В., Миленин В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 16. С. 10-14.*
- [4] *Арсенид галлия в микроэлектронике / Под ред. Н.Айнспрука, У.Уиссмана. М.: Мир, 1988. 555 с.*
- [5] *Дмитрук Н.Л., Литовченко В.Г. ОПТ. 1983. Вып. 3. С. 13-22.*
- [6] *Борковская О.Ю., Дмитрук Н.Л., Конакова Р.В. и др. // Препринт Ин-та физики АН УССР. Киев, 1986. № 6. 68 с.*
- [7] *Паргушик В.П., Лабунев В.А. Плазменное анодирование: Физика, техника, применение в микроэлектронике. Минск: Наука и техника, 1990. 280 с.*
- [8] *Бреза Ю., Борковская О.Ю., Дмитрук Н.Л. и др. // ЖТФ. 1992. Т. 62. С. 88-94.*
- [9] *Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 334 с.*
- [10] *Ефремов А.А., Романова Г.Ф., Диденко П.И., Марченко Р.И. // УФЖ. 1985. Т. 30. № 7. С. 1067-1075.*
- [11] *Romanova G.Ph., Efremov A.A., Didenko P.I. SIMS-VI. Proc. of the 6<sup>th</sup> Intern. Conf. / Ed. by J.Willcy, S.Sons. New York; Toronto; Singapore: Chichester, 1988. P. 335-338.*
- [12] *Wittmaack K. // Nucl. Instr. and Meth. 1980. Vol. 68. N 1-3. P. 343-356.*
- [13] *Куколев Г.В. Химия Si и физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1966.*
- [14] *Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979. 408 с.*
- [15] *Колобов Н.А., Самогвалов М.М. Диффузия и окисление полупроводников. М.: Металлургия, 1975. 456 с.*
- [16] *J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130. N 4. P. 950-952.*
- [17] *Ласкорин Б.Н. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. М.: Атомиздат, 1977. 304 с.*
- [18] *Котое А.Г., Громов В.В. Радиационная физика и химия гетерогенных систем. М.: Энергоатомиздат, 1988. 232 с.*
- [19] *Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961. 462 с.*
- [20] *Болтакс Б.И., Джафаров Г.Д. // Арсенид галлия. Томск, 1975. Вып. 6. С. 129-139.*

---