

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОФИЛЬ ПАССИВАЦИИ ДЕФЕКТОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА В GaAs

Омельяновский Э. М., Пахомов А. В., Поляков А. Я.,
Говорков А. В., Бородина О. М., Брук А. С.

Исследованы профили пассивации атомарным водородом электрически и рекомбинационно активных центров в монокристаллическом GaAs методами масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) и микрокатодоллюминесценции (МКЛ). Рассмотрено влияние на формирование профилей пассивации стехиометрии кристаллов, типа проводимости и концентрации свободных носителей заряда, а также температуры гидрогенизации. По данным МСВИ, у всех исследованных образцов наблюдались профили одного вида, состоявшие из приповерхностной области (до 0.5 мкм) с высокой (до 10^{20} см⁻³) концентрацией водорода и низкой скоростью диффузии и «хвоста» диффузионного распределения с существенно большей скоростью диффузии. Для этой области в исследованном интервале температур (200–500 °C) определены энергия активации диффузии водорода в GaAs (0.83 эВ) и коэффициент диффузии D^* (при 400 °C $D^* = 6.7 \cdot 10^{-9}$ см²/с). Наблюдавшиеся в работе закономерности формирования профилей пассивации в GaAs, по мнению авторов, подтверждают известное предположение о миграции нейтрального междузельного водорода.

Кроме того, в настоящей работе отмечено при введении атомарного водорода полное исчезновение неоднородности МКЛ, связанной с дислокациями в полуизолирующем GaAs. Таким образом, введение атомарного водорода является эффективным средством устранения неоднородности кристалла, связанной с перераспределением электрически и рекомбинационно активных центров вокруг протяженных дефектов.

Особенности взаимодействия атомарного водорода с примесями и дефектами вблизи поверхности полупроводников весьма интенсивно изучаются в последние годы (соответствующие ссылки можно найти, например, в обзоре [1]). В первую очередь, это связано с тем, что во многих случаях водород образует с локальными центрами достаточно устойчивые, электрически не активные комплексы, приводя как бы к эффективной «очистке» материала. Поскольку во всех экспериментальных исследованиях водород проникает в кристаллы с поверхности диффузионным путем, вопрос о скорости диффузии водорода в различных полупроводниковых материалах и факторах, определяющих эту скорость, является весьма важным. Подобные исследования проведены применительно к кремнию и германию (см. работы [2–6]), но практически отсутствуют для арсенида галлия. Наша работа и является попыткой восполнить существующий здесь пробел.

Измерения проводились на образцах нелегированного GaAs, выращенных из расплавов с различной стехиометрией (от 47 до 55 ат% As). Часть кристаллов в процессе выращивания была дополнительно подлегирована оловом (концентрация электронов составила $\sim 10^{16}$ см⁻³ при 300 К) для того, чтобы выяснить, влияет ли сдвиг уровня Ферми к зоне проводимости на диффузионные процессы в GaAs (как известно [7], нелегированные кристаллы имеют относительно низкоомную ($\rho \sim 10^{-1} - 10^3$ Ом·см) дырочную проводимость при выращивании из расплавов с избытком галлия, а для стехиометрических или обогащенных мышьяком расплавов получают полуизолирующие кристаллы с $\rho \sim 10^8$ Ом·см).

Введение в образцы атомарного водорода осуществлялось с помощью микроволнового плазменного разряда, подробно описанного нами в [8]. Температура образцов варьировалась в диапазоне 200–500 °C, времена экспозиции обычно

составляли 15 мин. Энергия ионов не превышала 10—20 эВ, что обеспечивало чисто диффузионное введение водорода в наши образцы.

Профили концентрации водорода определяли двумя способами.

1. Использовался метод масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) на ионном микроанализаторе IMS-3F. В этом случае вместо водорода в образцы вводили дейтерий, что позволяло понизить предел обнаружения метода до $\sim(2\div 5)\cdot 10^{15}$ см⁻³. Для бомбардировки использовались ионы ¹³³Cs⁺, регистрировались отрицательные ионы ²D⁻ и ⁶⁹Ga⁻.

Для количественного определения состава проводили калибровку микроанализатора по специально приготовленным ионно-легированным образцам сравнения GaAs <D> [9]. Суммарные погрешности определения концентрации D при этом составляли 10—20 % для содержаний $10^{18}\div 10^{20}$ см⁻³ и 30—50 % для более низких концентраций.

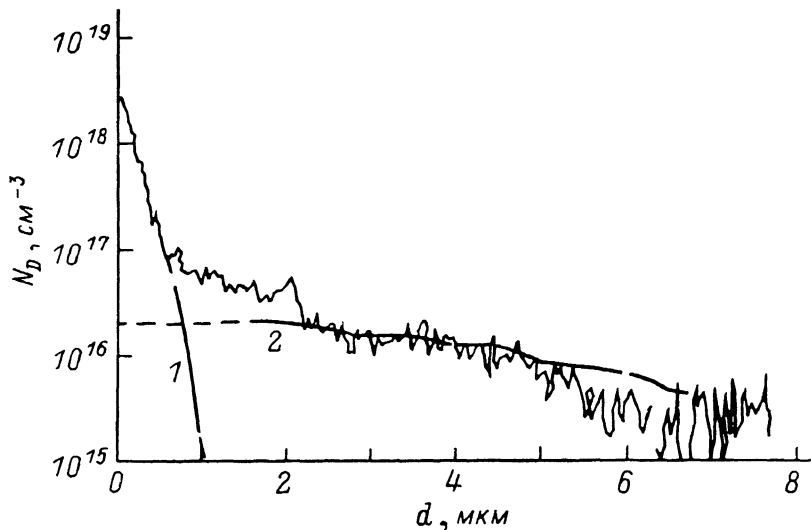


Рис. 1. Профиль МСВИ образца *i*-GaAs<D> (температура гидрогенизации 390 °С). Аппроксимация функцией erfс приповерхностной области профиля (1) и области «хвоста» по данным МКЛ (2).

2. Измерялась интенсивность микрокатодолюминесценции (МКЛ) по сколу гидрогенизированных кристаллов. В наших работах [8, 10] показано, что в результате воздействия атомарного водорода на GaAs в приповерхностных слоях кристаллов сильно возрастает интенсивность фотолюминесценции вследствие пассивации центров безызлучательной рекомбинации. Поэтому измерение распределения интенсивности МКЛ по сколу кристалла дает информацию об изменении концентрации таких центров и, следовательно, о диффузионном профиле водорода.

Измерения МКЛ проводились на растровом электронном микроскопе типа JSM-2 с КЛ приставкой. Распределение интенсивности МКЛ можно было наблюдать как в растровом режиме, так и в режиме линейного сканирования, когда измерялась интенсивность МКЛ вдоль выбранного направления по образцу. Для выявления микронеоднородностей по площади исследуемых кристаллов нами использовался растровый режим, а для определения профиля МКЛ в приповерхностной области на сколах образцов — режим линейного сканирования. В том и в другом случаях разрешение составляло ~ 3 мкм. Для того чтобы убедиться, что приведенные далее профили МКЛ связаны именно с воздействием атомарного водорода, а, например, не с нагревом образца, был проведен отжиг тех же образцов в атмосфере молекулярного водорода при 450 °С в течение 30 мин. Никаких существенных изменений МКЛ у поверхности образцов по сравнению с объемом при этом не наблюдалось. Таким образом, приведенные профили интенсивности МКЛ связаны именно с пассивацией рекомбинационных центров атомарным водородом.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлен типичный профиль распределения D (по данным МСВИ) в нелегированном полуизолирующем образце арсенида галлия (*i*-GaAs) после гидрогенизации при 390°C, а на рис. 2 показано распределение интенсивности МКЛ у поверхности аналогичного кристалла. Хорошо видно, что профиль, полученный методом МСВИ, не может быть описан одной функцией типа $\text{erfc}(x/2\sqrt{D^*t})$ (x — расстояние, D^* — коэффициент диффузии, t — время). Он состоит из приповерхностной области с высокой концентрацией и низкой скоростью диффузии и «хвоста» диффузионного распределения с существенно большей величиной D^* . В то же время профиль МКЛ удовлетворительно можно описать функцией erfc , а получаемый коэффициент диффузии близок к величине D^* для «хвоста» распределения дейтерия на рис. 1 (штриховая линия — результат соответствующего расчета диффузионного профиля с D^* , вычисленным из данных рис. 2, при этом значение D^* было уменьшено в $\sqrt{2}$ раз с тем, чтобы учесть замену водорода на дейтерий [6]). Отметим, что нередко между приповерхностной диффузионной областью (на рис. 1 соот-

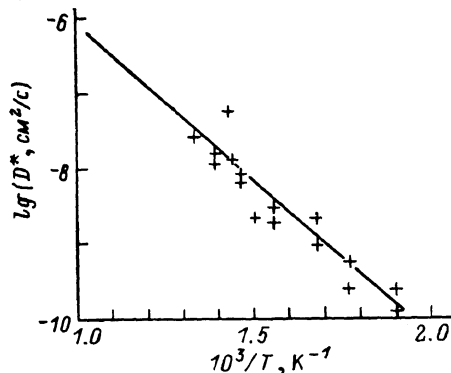
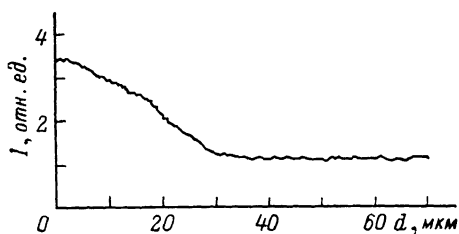


Рис. 2. Профиль интенсивности МКЛ на сколе образца *i*-GaAs<H> (температура гидрогенизации 390 °C).

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии атомарного водорода D^* в GaAs (по данным МКЛ).

ветствующая аппроксимация функцией erfc показана сплошной линией) и областью «хвоста» имеется промежуточная область, по поводу механизма формирования которой мы пока не можем сделать никаких предположений.

Описанный характер диффузионного профиля присущ всем исследованным образцам: выращенным из расплавов с избытком галлия или с избытком мышьяка, имеющим проводимость *p*- и *n*-типа, а также *i*-GaAs.

Температурная зависимость $D^*(T)$ для «хвоста» диффузионного распределения показана на рис. 3. Она построена по данным МКЛ, поскольку этот метод позволяет провести измерения на значительно большую глубину по сравнению с МСВИ. Согласно этим данным, коэффициент диффузии в исследованном интервале температур описывается соотношением

$$D^* = 1.1 \cdot 10^{-2} \exp(-0.83/kT). \quad (1)$$

Полученные диффузионные профили (рис. 1) достаточно характерны для процесса введения водорода в различные кристаллы. Они наблюдались в Si [2, 3] и в Ge [6], что, по-видимому, указывает на сходство механизмов диффузии (по предположению [2, 3, 6], это — миграция нейтрального межузельного водорода).

Правда, авторы работы [4] предложили другой механизм, объясняющий появление «хвоста» в диффузионном распределении водорода. Считая, что водород является глубоким донором в Si, они показали, что в материале *p*-типа должно происходить «затягивание» заряженного водорода в глубь кристалла электрическим полем, создаваемым неоднородным распределением акцепторов, вызванным пассивацией акцепторов на поверхности. Однако в рамках этой модели должна наблюдаться сильная асимметрия эффективности пассивации доноров и акцепторов, а «хвост» диффузионного распределения должен наблюдаться в материале только одного типа проводимости. Ни то, ни другое предсказание не оправдывается в эксперименте для GaAs. Более того, в отличие от Si в кристаллах GaAs

акцепторы и доноры пассивируются в одинаковой степени [11]. Полученные нами в [11] данные об одинаковой эффективности пассивации мелких доноров и мелких акцепторов в GaAs также свидетельствуют в пользу диффузии нейтрального межузельного водорода.

Еще более просто можно объяснить особенности поведения H в GaAs, если постулировать, что водород может находиться в решетке GaAs не только в виде нейтрального атома H⁰ и (или) протона H⁺, но и в виде отрицательно заряженного иона H⁻ (существование которого в свободном состоянии хорошо известно [12]). Соотношение между концентрациями этих частиц и тем самым их роль, конечно, должны сильно зависеть от температуры кристалла, сорта и концентрации дефектов, положения уровня Ферми и других факторов. Однако де-

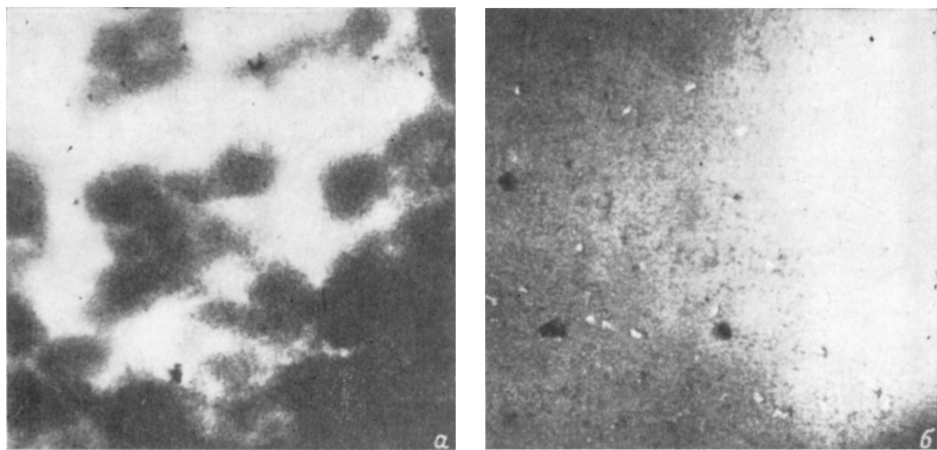


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образца *i*-GaAs (увел. 150).
а — в режиме МКЛ до гидрогенизации, б — после гидрогенизации при 430 °С.

тальный анализ экспериментальных данных с этих позиций делать пока преждевременно, так как правомерность данной гипотезы нуждается в дополнительном обосновании.

В заключение мы хотели бы обратить внимание еще на один результат наших исследований. Как известно [13, 14], дислокации в *i*-GaAs окружены областями измененного состава протяженностью в несколько десятков микрометров. Эти области хорошо выявляются с помощью селективного травления [13] или МКЛ [14]. На рис. 4, а показана микрофотография поверхности *i*-GaAs, полученная с помощью МКЛ до гидрогенизации. Хорошо видны светлые области размером ~30 мкм, окружающие дислокации, выстроенные в дислокационные ячейки.

Микрофотография того же образца в режиме МКЛ после гидрогенизации приведена на рис. 4, б. Налицо полное исчезновение неоднородности МКЛ, связанной с дислокациями. При этом измерение электрических характеристик образца показывает, что он обладает поверхностным сопротивлением выше 10^6 Ом·см², т. е. не утратил изолирующих свойств. Это означает, что введение атомарного водорода позволяет эффективно воздействовать и на неоднородность кристалла, связанную с перераспределением электрически и рекомбинационно активных центров вокруг протяженных дефектов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Pearton S. J. — J. Electron. Mater., 1985, v. 14a, N 6, p. 737—744.
- [2] Johnson N. M. — Appl. Phys. Lett., 1985, v. 47, N 8, p. 874—876.
- [3] Mogro-Campero A., Love R. P., Schubert R. — J. Electrochem. Soc., 1985, v. 132, N 8, p. 2006—2009.
- [4] Capizzi M., Mittiga A., Frova A. — In: Abstr. 17 Int. Conf. Phys. Semicond. Stockholm, 1986, p. 52.

- [5] Pantelides S. — In: Abstr. 17 Int. Conf. Phys. Semicond. Stockholm, 1986, p. 58.
- [6] Pearton S. J., Kahn J. M., Hansen W. L., Haller E. E. — J. Appl. Phys., 1984, v. 55, N 6, p. 1464—1471.
- [7] Holmes D. E., Elliott K. R., Chen R. T., Kirkpatrick C. G. — In: Semi-Insulating III—V Mater. Nantwich, 1982, p. 19—27.
- [8] Балмашнов А. А., Головановский К. С., Кампс Э. К., Омеляновский Э. М., Пахомов А. В., Поляков А. Я. — Письма ЖТФ, 1986, т. 12, в. 24, с. 1486—1489.
- [9] Бородина О. М., Гиммельфарб Ф. А., Орлов П. Б., Ухорская Т. А. — ЖАХ, 1986, № 12, с. 2164—2174.
- [10] Омеляновский Э. М., Пахомов А. В., Поляков А. Я. — ФТП, 1987, т. 21, в. 5, с. 842—847.
- [11] Омеляновский Э. М., Пахомов А. В., Поляков А. Я., Куликова Л. В. — ФТП, 1987, т. 21, в. 10, с. 1762—1764.
- [12] Месси Г. Отрицательные ионы. М., 1979. 754 с.
- [13] Марков А. В., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. — ФТП, 1986, т. 20, в. 4, с. 630—634.
- [14] Chin A. K., Karuso R., Young M. S. S., Von Neida R. — Appl. Phys. Lett., 1984, v. 45, N 5, p. 552—554.

Государственный
научно-исследовательский и проектный
институт редкометаллической промышленности
Москва

Получена 13.04.1987
Принята к печати 5.01.1988