

Влияние гидрогенизации на свойства контактов металл-GaAs с барьером Шоттки

© В.Г. Божков, В.А. Кагадей, Н.А. Торхов

Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов,
634000 Томск, Россия

(Получена 29 августа 1997 г. Принята к печати 26 мая 1998 г.)

Проведены исследования влияния обработки атомарным водородом на свойства GaAs и на следующие характеристики контактов Au-GaAs с барьером Шоттки: показатель идеальности вольт-амперной характеристики n , высота барьера φ_b и обратное напряжение V_r при токе 10 мкА. При обработке водородом поверхность GaAs была свободной (образцы А-типа), либо защищалась тонким ($\sim 50 \text{ \AA}$) слоем SiO_2 (образцы В-типа). Показано, что для образцов А-типа существует оптимальный режим обработки (температура 150–250°C, длительность порядка 5 мин), при котором значения n и V_r достигают соответственно минимума и максимума. Для образцов В-типа значения n и V_r улучшаются, начиная с минимальных длительностей и температур обработки, и сохраняются, либо улучшаются во всем исследованном интервале температур (100–400°C) и длительностей (1–50 мин). Процессы пассивации примеси при этом протекают в тех и других образцах примерно одинаково.

Введение

Влияние обработки в водородной плазме на свойства полупроводниковых материалов интенсивно исследуется с начала 80-х годов. В результате установлено, что оно обусловлено в основном взаимодействием атомарного водорода со структурными дефектами, глубокими и мелкими примесными центрами, расположенными на поверхности и в объеме, куда атомарный водород проникает в результате диффузии. Следствием этого взаимодействия является пассивация (подавление активности) указанных дефектов и центров, сопровождаемая существенным изменением электрофизических характеристик и свойств материала: концентрации основных носителей заряда, их подвижности, времени жизни неосновных носителей заряда, интенсивности фотолюминесценции, однородности и т.д. [1–3]. К этому следует добавить, что взаимодействие атомарного водорода с поверхностью полупроводника приводит к восстановлению поверхностных окислов (т.е. к эффективной очистке поверхности) и травлению материала [4–7].

Естественно, что столь сильное воздействие гидрогенизации на свойства материала представляет и большой практический интерес. Выполненные к настоящему времени работы показали, что пассивация атомарным водородом может быть использована для защиты поверхности кремниевых [1,8,9] и арсенидогаллиевых [10] диодов, повышения эффективности кремниевых солнечных батарей [11,12], улучшения прямых и обратных вольт-амперных характеристик (ВАХ) диодов с барьером Шоттки [13,14], существенного улучшения (в комплексе с другими технологическими процессами) характеристик полевых кремниевых приборов [15]. Вместе с тем следует признать, что число таких работ довольно ограничено и говорить о широком практическом использовании гидрогенизации в технологии полупроводниковых приборов не приходится.

Цель предлагаемой работы — исследовать влияние обработки атомарным водородом (гидрогенизации) на характеристики контактов металл-GaAs с барьером Шоттки (БШ). То обстоятельство, что водород благоприятно влияет как на объемные, так и на поверхностные свойства материала, делает эту обработку особенно привлекательной для приборов, использующих поверхностно-барьерные структуры.

Методика эксперимента

Водородная плазма создавалась с помощью дугового отражательного разряда полым катодом и самокалящимся элементом. Такой способ создания атомарного водорода для обработки полупроводников использован нами впервые [16]. Напряжение горения разряда составляло 180–200 В при токе 2 А.

Обработка образцов проводилась в камере с предварительным вакуумом $4.2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Расход подаваемого в нее водорода поддерживался на уровне 700 атм · см³/ч. При этом давление водорода в камере составляло $1.3 \cdot 10^{-4}$ Торр. Столь низкое давление существенно отличает условия гидрогенизации от использовавшихся ранее. Другая важная особенность заключалась в том, что конструкция генератора атомарного водорода (малое эмиссионное отверстие в катоде и значительное удаление от нее мишени с обрабатываемыми образцами) исключала воздействие на образцы высокоэнергетичных частиц плазмы.

Скорость остывания держателя образцов после обработки составляла более 15°C/с в температурном интервале 400–250°C. Варьируемыми параметрами при обработке были температура образца (T_{treat}) и время обработки (t_{treat}).

Обработке атомарным водородом (АВ-обработке) подвергались эпитаксиальные слои GaAs:Sn толщиной 0.5 мкм, выращенные на подложке n^+ -GaAs:Te с ори-

ентацией [100]. Концентрация носителей заряда в эпитаксиальном слое составляла $(3-4.2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в подложке — $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Перед обработкой со стороны подложки создавался омический контакт электрохимическим осаждением $\text{GaNi} + \text{Au}$ с последующим отжигом в атмосфере азота при температуре 450°C в течение 5 мин. Эпитаксиальные слои после химической очистки обрабатывались раствором $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$ для удаления собственного оксида, толщина которого контролировалась эллипсометром и составляла после обработки $7-10 \text{ \AA}$. Затем эпитаксиальные слои защищались тонким ($\sim 50 \text{ \AA}$) плазмохимически осажденным слоем диэлектрика (SiO_2). Это делалось для того, чтобы исключить возможные нарушения поверхности в процессе АВ-обработки, о чем свидетельствуют известные данные [17,18]. Часть полупроводниковых пластин подвергалась обработке без защитного слоя (он удалялся в буферном травителе непосредственно перед обработкой). Это позволило наглядно оценить роль защитного слоя.

Структуры с барьером Шоттки, на которых проводились исследования, формировались электрохимическим осаждением пленки золота толщиной 0.8 мкм в окна фоторезиста (на пластинах с незащищенной при обработке поверхностью) с последующим его удалением, или в окна диэлектрика (для защищенных при обработке пластин). Диаметр окон — 325 мкм . Образцы (структуры с БШ), полученные на незащищенных пластинах, далее будут называться образцами А-типа, а на защищенных пластинах — образцами В-типа. Контрольные образцы изготавливались совместно с исследуемыми, но не подвергались обработке в атмосфере атомарного водорода. Результаты для них обозначаются на рисунках как "исходные".

Распределение концентрации ионизированной донорной примеси N_d по толщине эпитаксиального слоя (концентрационные профили) получали из измерений вольт-фарадных характеристик на частоте 1 МГц . Значения высоты барьера φ_b определялись из измерений ВАХ по величине тока насыщения. Показатель идеальности ВАХ определяли по наклону ВАХ, построенной в полулогарифмическом масштабе [19].

Результаты и обсуждение

Ориентиром при выборе длительностей и температур обработки в атомарном водороде были известные результаты подобных исследований [13,14] и собственные предварительные результаты.

На рис. 1, а представлены зависимости высоты барьера, показателя идеальности ВАХ и обратного напряжения V_r (при токе 10 мкА) от температуры обработки для образцов А-типа. Образцы получены из одной пластины и только АВ-обработка проводилась отдельно. Время обработки 5 мин. Видно, что показатель идеальности изменяется слабо во всем температурном интервале

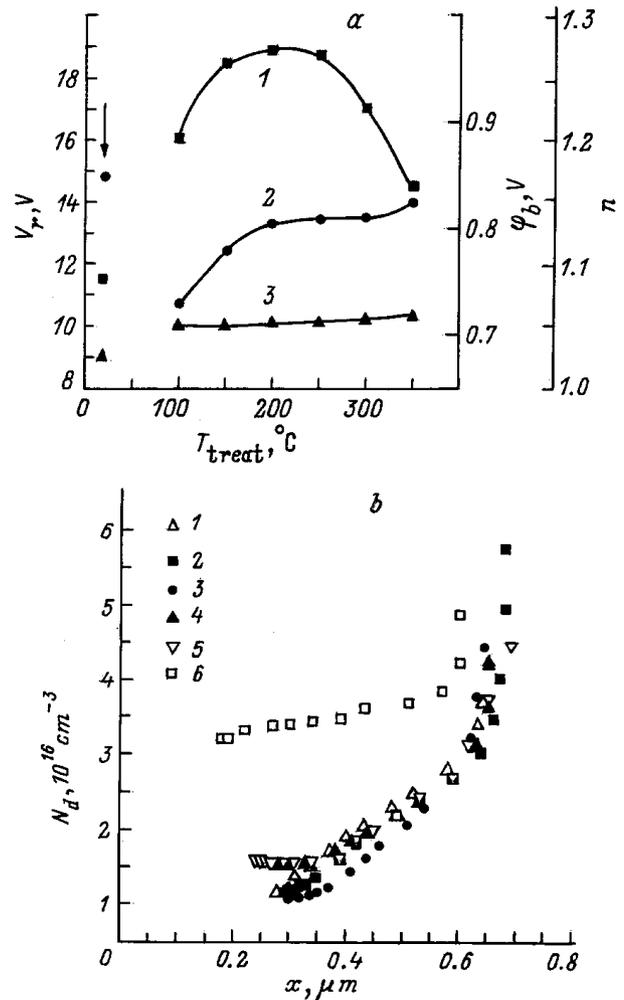


Рис. 1. Изменение параметров контактов $\text{Au}/n-n^+-\text{GaAs}$ (образцы А-типа) в зависимости от температуры обработки структур $n-n^+-\text{GaAs}$ атомарным водородом (T_{treat}); время обработки 5 мин. На рис. а: зависимости обратного напряжения V_r (1), высоты барьера φ_b (2) и показателя идеальности вольтамперной характеристики n (3) от величины T_{treat} ; стрелкой указаны параметры исходных образцов. На рис. б: профили распределения ионизированной примеси $N_d(x)$ при значениях $T_{\text{treat}}, ^\circ\text{C}$: 1 — 100, 2 — 200, 3 — 250, 4 — 300, 5 — 350. Значками б показано распределение $N_d(x)$ в исходном образце.

обработки. Обратное напряжение в области температур $150-250^\circ\text{C}$ проходит через максимум, причем во всем исследуемом температурном интервале оно остается выше исходных значений, характерных для контрольных образцов. Существенные изменения испытывает при низких температурах обработки и высота барьера.

На рис. 1, б представлены концентрационные профили, соответствующие указанным выше режимам обработки (на рис. 1, а). Следует отметить, что эффект пассивации легирующей примеси ярко выражен уже при минимальной температуре обработки 100°C . Дальнейшие изменения профиля (при более высоких температурах) незначительны. Обычно при $T_{\text{treat}} > 250^\circ\text{C}$ наблюдается

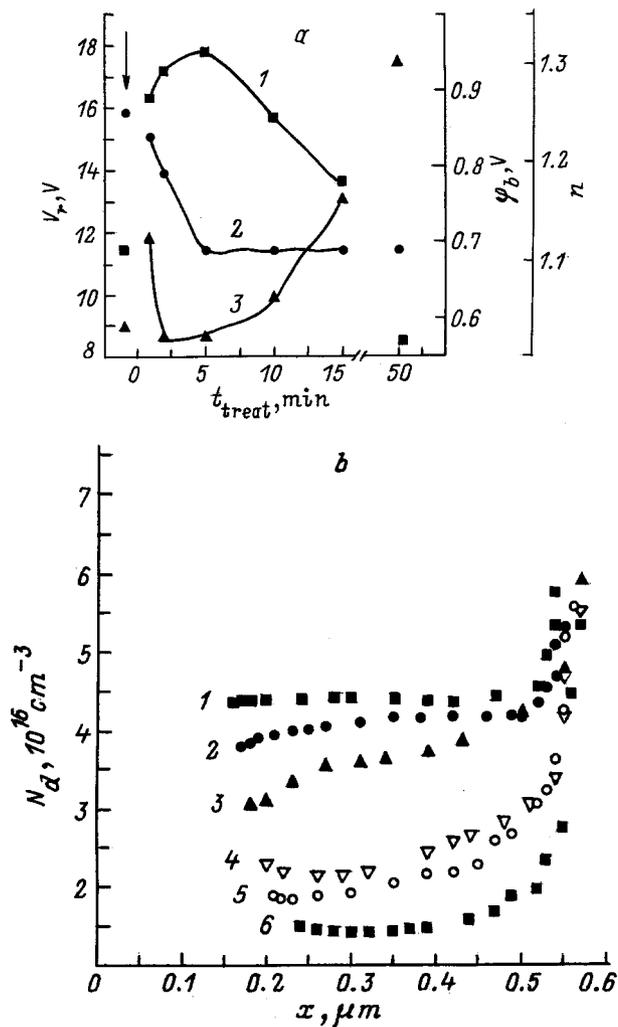


Рис. 2. Изменение параметров контактов Au/ $n-n^+$ -GaAs в зависимости от времени обработки структур $n-n^+$ -GaAs атомарным водородом (t_{treat}) при $T_{\text{treat}} = 150^\circ\text{C}$ (образцы А-типа). На рис. *a*: зависимости обратного напряжения V_r (1), высоты барьера φ_b (2) и показателя идеальности ВАХ n (3) от времени обработки t_{treat} ; стрелкой указаны параметры исходных образцов. На рис. *b*: профили распределения ионизированной примеси $N_d(x)$: 1 — исходный образец, 2–7 — обработка в течение t_{treat} , мин: 2 — 1/3, 3 — 1, 4 — 5, 5 — 15, 6 — 50.

увеличение концентрации (более слабая пассивация) примеси. В некоторых экспериментах этот эффект был выражен ярче. На его проявление сильное влияние оказывает, как удалось установить, скорость охлаждения образцов после обработки. Чем медленнее охлаждение, тем ярче эффект. Причина кажется очевидной: при медленном охлаждении происходит частичная реактивация примеси. По нашим оценкам, при достигнутой скорости охлаждения (далее $15^\circ\text{C}/\text{c}$) роль этого эффекта невелика.

Дополнительную информацию о характере и причинах изменения параметров ВАХ в результате АВ-обработки пластин GaAs позволяют получить зависимости от времени обработки (рис. 2, *a, b*). Они сняты для темпе-

ратуры обработки 150°C , близкой к оптимальной (судя по предыдущим результатам). Как оказалось, время 5 мин является оптимальным с точки зрения получения наилучших параметров ВАХ: максимальное значение обратного напряжения, минимальное значение показателя идеальности, стабильное значение высоты барьера. Сравнение рис. 1, *a* и *b*, а также 2, *a* и *b* свидетельствует, что изменение обратных напряжений V_r для структур с БШ нельзя объяснить только пассивацией примеси. На это указывает отсутствие строгой корреляции между изменениями значений V_r и N_d . Такой вывод подтверждается и другими, приведенными далее результатами.

В целом объяснение описанного поведения характеристик БШ для образцов А-типа может выглядеть следующим образом. При низких температурах и малых длительностях обработки возможно нарушение поверхности (а с ним и ухудшение значений n), связанное с избирательным травлением (восстановлением) поверхностных оксидов GaAs в потоке атомарного водорода. Как известно (см., например, [5,6]), оксид мышьяка восстанавливается атомарным водородом эффективней, чем оксид галлия, причем этот процесс идет уже при комнатной температуре. Нарушение поверхности в результате попадания на образец высокоэнергетичных ионов из плазмы представляется маловероятным, учитывая конструкцию генератора. По мере роста температуры и длительности обработки оксиды и органические загрязнения удаляются, происходит "залечивание" собственных дефектов, и структура поверхности приближается к совершенной [5,6]. Значения показателя идеальности и достигают при этом минимума, а значения обратных напряжений — максимума.

Ухудшение значений n при высоких (более 200°C) температурах, наблюдавшееся как при кратких (1 мин) обработках (результаты не приведены), так и больших (> 5 мин) длительностях обработки, учитывая параллельное снижение обратных напряжений, можно связать с ростом плотности дефектов на поверхности и(или) в приповерхностной области. Можно предположить, что в этих условиях становится возможным химическое взаимодействие атомарного водорода с поверхностью GaAs, прежде всего с мышьяком, которое сопровождается нарушением стехиометрии поверхности, поскольку соединения водорода с элементами V группы обычно летучи. Такое поведение ярко выражено, например, для InP [18]. Нельзя его исключать и для GaAs, хотя и в значительно более слабой форме [4,5].

Хотя причины, объясняющие поведение показателя идеальности ВАХ, могут в какой-то мере объяснить и изменения обратных напряжений, уменьшение V_r может быть связано и с нарушениями (дефектами) иного рода. Обращает внимание тот факт, что уменьшение V_r происходит в условиях роста (хотя и слабого) уровня пассивации с ростом длительности обработки (рис. 2, *b*), при этом значения V_r остаются выше исходных. Лишь при 50-минутной обработке обратное напряжение опускается ниже исходного значений (рис. 2, *a*).

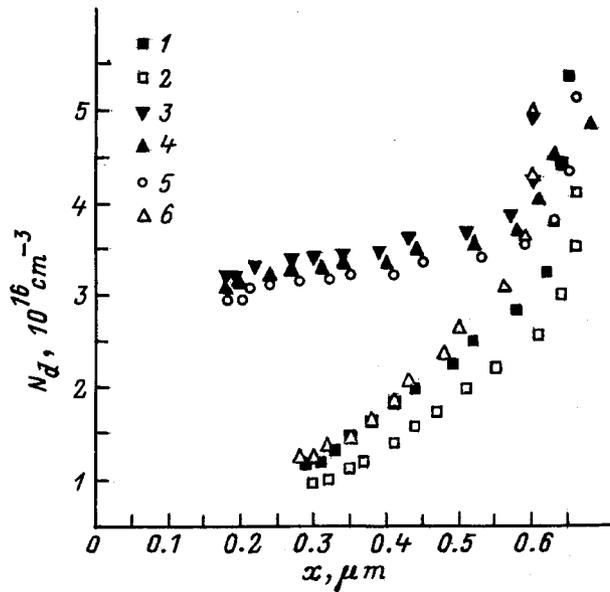


Рис. 3. Влияние толщины слоя защитного диэлектрика (SiO_2) при обработке атомарным водородом структур $n-n^+$ -GaAs ($T_{\text{treat}} = 200^\circ\text{C}$, $t_{\text{treat}} = 20$ мин) на профиль распределения ионизированной донорной примеси $N_d(x)$. Толщина SiO_2 , Å: 1 — 45, 2 — 110, 3 — 215, 4 — 1000, 5 — 1470, 6 — 0,

Еще более сложным представляется объяснение изменений высоты барьера, на которое может оказывать влияние структура поверхности, наличие оксидов и загрязнений, структурных и примесных дефектов. Так или иначе высота барьера в результате АВ-обработки в той или иной степени уменьшается, а при температурах выше 200°C и длительностях более 5 мин изменяется незначительно.

Предложенное выше объяснение находит качественное подтверждение в результатах аналогичных исследований для образцов В-типа (т.е. при наличии защитного диэлектрика SiO_2 на поверхности пластин GaAs при АВ-обработке). Толщина диэлектрика выбиралась из эксперимента, результаты которого приведены на рис. 3. Обработка проводилась при 200°C в течение 20 мин. Как видно, при толщинах более 100 \AA диэлектрик становится непрозрачным для диффузии атомарного водорода. Реально была выбрана толщина около 50 \AA . Следует отметить, что наблюдающиеся изменения уровня пассивации не всегда соответствуют изменению толщины диэлектрика. В частности, уровень пассивации для незащищенной поверхности обычно несколько ниже, чем при толщине диэлектрика $50\text{--}100 \text{ \AA}$. Возможно, это объясняется тем, что на свободной поверхности GaAs наряду с адсорбцией и диффузией атомарного водорода происходит и его удаление в форме летучих гидридов (в процессе травления поверхности). В то же время для защищенной поверхности последний эффект исключен.

Результаты исследования характеристик образцов В-типа представлены на рис. 4 и 5. Как видно, в

отличие от образцов А-типа (рис. 1 и 2) в данном случае отсутствуют резкие изменения значений показателя идеальности ВАХ и высоты барьера в зависимости от температуры и от времени обработки. Весьма характерно и отлично от случая образцов А-типа ведет себя обратное напряжение БШ. Оно практически не изменяется в зависимости от длительности обработки после начального скачка (см. стрелку на рис. 5), притом что процесс пассивации протекает практически так же. С ростом температуры обработки значения V_r не только не уменьшаются, но несколько увеличиваются (см. рис. 4, а). Это происходит, несмотря на то что уровень пассивации легирующей примеси при температурах 350 и 400°C уменьшается (см. рис. 4, б). Эти результаты, на наш взгляд, свидетельствуют об очень важной роли

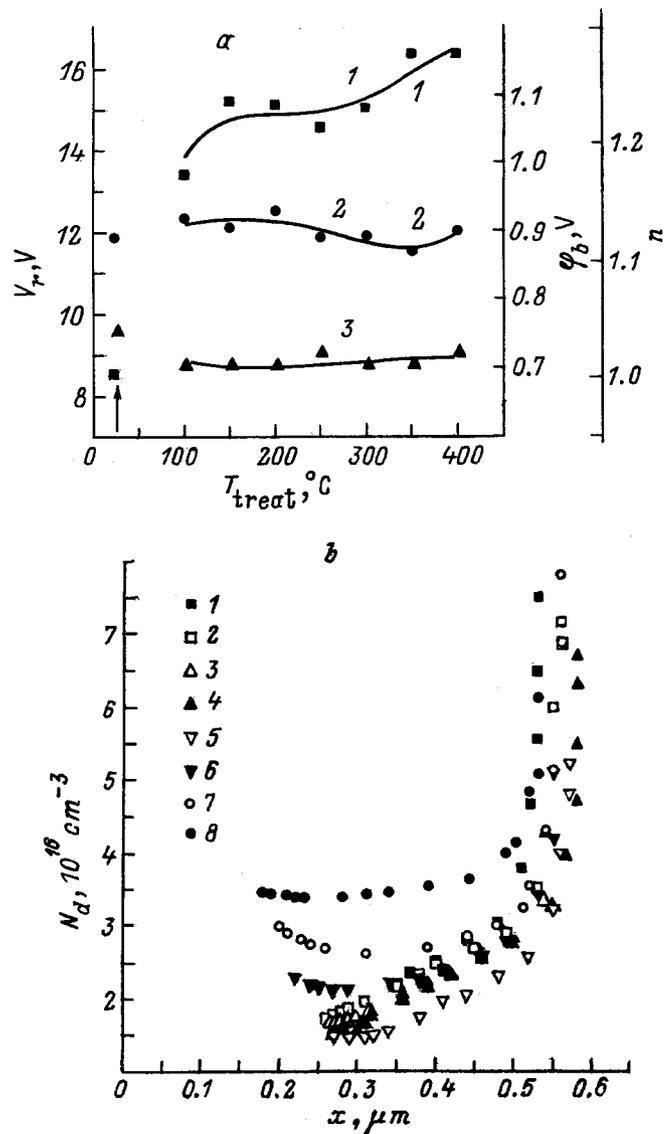


Рис. 4. То же, что на рис. 1, но для образцов В-типа. Цифры на рис. б соответствуют значениям T_{treat} , $^\circ\text{C}$: 1 — 100, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250, 5 — 300, 6 — 350, 7 — 400. Значками 8 показано распределение $N_d(x)$ для исходного образца.

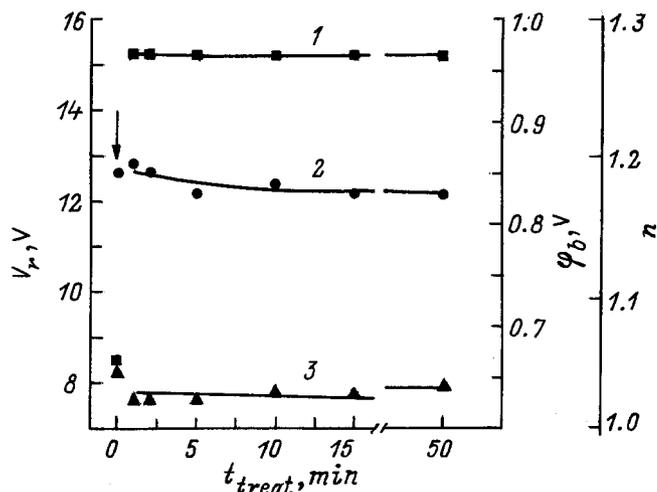


Рис. 5. Зависимости обратного напряжения V_r (1), высоты барьера φ_b (2) и показателя идеальности ВАХ n (3) от времени обработки t_{treat} для образцов B-типа. Стрелкой указаны параметры исходных образцов.

поверхности в изменении характеристик контактов с БШ в результате гидрогенизации. В то же время можно согласиться с авторами работы [14], что в подобном поведении величины V_r определенную роль может играть пассивация объемных электрически активных дефектов. Предполагается [20], что для их реактивации требуется более высокотемпературная обработка (или отжиг). Нельзя исключать и прямо противоположную ситуацию, когда повышение обратных напряжений является следствием генерации новых дефектов, оказывающих влияние на подвижность и, как следствие, на пробивное напряжение.

На сложный характер процессов, происходящих при гидрогенизации и оказывающих влияние на характеристики контактов с БШ, указывают следующие результаты. Удаление в буферном травителе защитного диэлектрика с образцов B-типа приводит к значительному (на 3–5 В) уменьшению обратных напряжений. Последующее травление образца в виде мезы на глубину 0.1 мкм слабо изменяет величину V_r и лишь травление на глубину более 1 мкм в основном восстанавливает исходные значения V_r (до снятия защитного диэлектрика). Что касается контрольных образцов, то для них удаление диэлектрика и слабое травление (на глубину 0.1 мкм) образца-мезы незначительно уменьшает (на 0.2–0.3 В), а затем незначительно увеличивает (на ту же величину) значения V_r . Глубокое травление (более 1 мкм) увеличивает значения V_r на 4–5 В.

Судя по описанным результатам, на изменения величины V_r при АВ-обработке большее влияние оказывают изменения на границе $\text{SiO}_2\text{-GaAs}$, чем в эпитаксиальном слое. Можно предположить, что пассивация дефектов на границе раздела одновременно приводит к существенному уменьшению краевых полей в структурах с БШ, что и

является причиной роста значений V_r на фоне частичной реактивации примеси (рис. 4, а, $T_{treat} > 300^\circ\text{C}$) и уменьшения его после удаления SiO_2 . Не исключено также, что эффект связан с изменениями в самом диэлектрике в процессе обработки.

Были также проведены эксперименты, в которых АВ-обработке подвергались структуры с БШ как с незащищенной, так и с защищенной периферией (толщина диэлектрика 50 Å). Обработка происходила при температуре 150°C в течение 5 мин. Ожидалось, что пассивация легирующей примеси по периферии может привести к росту обратных напряжений. Однако заметного эффекта обнаружено не было, а удаление диэлектрика, как и в описанном выше случае, приводило к уменьшению значений V_r . Возвращение к исходным значениям наблюдалось при травлении образца-мезы на глубину более 0.3 мкм. Причины такого поведения характеристик БШ пока не ясны.

Заключение

Проведенные исследования показали достаточную эффективность использованного генератора атомарного водорода и условий обработки структур для улучшения наиболее важных параметров поверхностно-барьерных приборов (ДБШ): показателя идеальности ВАХ и обратного напряжения. Особенно интересными и перспективными для практических целей представляются впервые полученные результаты на образцах с защищенной (в процессе обработки) поверхностью полупроводника тонким слоем диэлектрика, прозрачного для атомарного водорода. В этом случае улучшение характеристик (уменьшение показателя идеальности ВАХ и увеличение обратных напряжений БШ) носит более воспроизводимый и устойчивый характер. Большую роль в этом улучшении, как показывают результаты, играют процессы, происходящие непосредственно на границе раздела $\text{SiO}_2\text{-GaAs}$.

Сравнительное исследование защищенных при обработке атомарным водородом структур, проведенное нами впервые, представляется весьма важным для изучения природы изменений свойств полупроводников. Оно позволяет в значительной степени разделить вклад поверхностных и объемных эффектов в наблюдаемые изменения и исключить тем самым необоснованные предположения в дискуссии об их относительной роли [7,13,14,21].

Список литературы

- [1] S.J. Pearton. J. Electron. Mater., **14a**, 737 (1985).
- [2] Э.М. Омеляновский, А.Я. Поляков. Высокочистые вещества, № 5, 5 (1988).
- [3] J. Chevallier, M. Aucouturier. Ann. Rev. Mater. Sci., **18**, 219 (1988).
- [4] R.P.H. Chang, S. Darack. Appl. Phys. Lett., **38**, 989 (1981).
- [5] J.A. Schaefer, V. Persch, S. Stock, Th. Allinger, A. Goldman. Europhys. Lett., **12**, 563 (1990).

- [6] Z. Lu, M.T. Schmidt, D. Chen, R.M. Osgood, Jr., W.M. Holber, D.V. Podlesnik, J. Forster. Appl. Phys. Lett., **58**, 143 (1991).
- [7] N. Watanabe, T. Nittono, H. Ito, N. Kondo, Y. Nanishi. J. Appl. Phys., **73**, 8146 (1993).
- [8] J.I. Pankove, M.A. Lampert, M.L. Tarng. Appl. Phys. Lett., **32**, 439 (1978).
- [9] J.I. Pankove, M.L. Tarng. Appl. Phys. Lett., **34**, 156 (1979).
- [10] S.J. Pearton, E.E. Haller, A.G. Elliot. Appl. Phys. Lett., **44**, 684 (1984).
- [11] C.H. Seager, D.S. Ginley, J.D. Zook. Appl. Phys. Lett., **36**, 831 (1980).
- [12] J.I. Hanoka, C.H. Seager, D.J. Sharp, J.K.G. Panitz. Appl. Phys. Lett., **42**, 618 (1983).
- [13] A. Paccagnella, A. Callegari, E. Latta, M. Gasser. Appl. Phys. Lett., **55**, 259 (1989).
- [14] U.K. Chakrabarti, S.J. Pearton, W.S. Hobson, J. Lopata, V. Swaminathan. Appl. Phys. Lett., **57**, 887 (1990).
- [15] В.В. Аристов, С.В. Ковешников, С.В. Носенко, Е.Б. Якимов, А.М. Сурма. Микроэлектроника, **24**, № 3, 198 (1995).
- [16] В.А. Кагадей, О.Е. Троян, Д.И. Проскуровский. Заявка на изобретение № 93026207/07 (025856) от 07.05.93.
- [17] L.M. Weeels, T. Saitoh, H. Kanbe. Appl. Phys. Lett., **66**, 2870 (1995).
- [18] S. Balasubramanian, V. Rumar, N. Balasubramanian. Appl. Phys. Lett., **64**, 1696 (1994).
- [19] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1.
- [20] W.C. Dautremont Smith, J. Chevallier, C.W. Tu, J.C. Nability, V. Swaminathan, N. Stavola, S.J. Pearton. J. Appl. Phys. Lett., **49**, 1098 (1986).
- [21] Y.G. Wang, S. Ashok. J. Appl. Phys., **75**, 2447 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of hydrogenation on properties of metal-GaAs Schottky barrier contacts

V.G. Bozhkov, V.A. Kagadei, N.A. Torkhov

Scientific-Research Institute of Semiconductor Devices,
634000 Tomsk, Russia

Abstract The influence of hydrogenation (incorporation of atomic hydrogen) on the properties of n -GaAs and characteristics of Au-GaAs Schottky barrier contacts (the ideality factor of the $I(V)$ -characteristic n , the barrier height φ_b , and the reverse (breakdown) voltage V_r) have been investigated. The n -GaAs surface was free (the A -type samples) or was protected by ultrathin (50 Å) SiO_2 layer (the B -type samples) during hydrogenation. It was shown, that there was an optimum mode of hydrogenation for A -type samples (the temperature of 150–250°C and the duration of 5 min), at which the n and V_r reached the minimum and maximum values, respectively. For B -type samples the n and V_r improved starting from minimal durations and temperatures of hydrogenation and the values were preserved or even improved in a whole investigated range of temperatures (100–400°C) and time intervals (1–50 min), the donor impurity passivation processes being quite similar for A - and B -type samples.