

# Влияние серы и селена на рельеф поверхности диэлектрических пленок и электрические характеристики структур металл–диэлектрик–*p*-GaAs

© А.В. Панин<sup>†</sup>, А.Р. Шугуров, В.М. Калыгина\*

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,  
634021 Томск, Россия

\* Сибирский физико-технический институт,  
634050 Томск, Россия

Исследовано влияние атомов серы и селена на морфологию поверхности диэлектрических слоев, нанесенных на поверхность GaAs подложки. Показано, что введение халькогенов в приповерхностную область полупроводника приводит к выравниванию рельефа поверхности диэлектрических пленок. Одновременно наблюдается снижение плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик–*p*-GaAs. Результат действия атомов серы и селена зависит от материала диэлектрика.

## 1. Введение

Известно, что пассивация поверхности GaAs атомами халькогенов приводит к росту интенсивности фотолуминесценции [1], усилению зависимости высоты потенциального барьера металл–GaAs от работы выхода электронов из металла [2], уменьшению частотной зависимости электрических характеристик [3] и т.д. Перечисленные эффекты вызваны снижением плотности поверхностных состояний (ПС) и откреплением уровня Ферми на поверхности GaAs.

Однако при нанесении диэлектрического слоя на пассивированную поверхность арсенида галлия плотность поверхностных состояний ( $N_{ts}$ ) на границе раздела диэлектрик–GaAs вновь возрастает. Результирующее значение  $N_{ts}$  зависит от материала диэлектрика, его толщины и температуры, при которой наносилось изолирующее покрытие [3]. Увеличение плотности ПС может быть связано с механическими напряжениями, которые возникают на границе раздела GaAs–диэлектрик и определяют морфологию поверхности диэлектрических пленок.

В данной работе сделана попытка установить связь между материалом диэлектрика, морфологией изолирующих покрытий и электрическими характеристиками структур металл–диэлектрик–GaAs.

## 2. Методика эксперимента

Образцы для исследований формировали на эпитаксиальных слоях *p*-GaAs(100) с концентрацией  $N_a = 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , выращенных методом газовой эпитаксии на подложках *p*<sup>+</sup>-типа. Перед нанесением диэлектрических слоев арсенид-галлиевые пластины проходили стандартную обработку, заключающуюся в обезжиривании и последующем травлении в растворе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 10:1$  с целью удаления пленки естественного окисла.

Введение атомов халькогенов (серы и селена) в приповерхностную область GaAs осуществлялось путем выращивания пленки анодного окисла с добавкой в электролит соли халькогена. Анодное окисление проводилось с использованием электролита, состоящего из водного раствора цитрата аммония (2.5 г/л) и этиленгликоля в соотношении 1:1 [4]. Толщина анодного окисла для всех образцов была одинаковой (100 нм). Предполагалось, что атомы S и Se за счет диффузии проникают из анодного окисла в приповерхностную область полупроводника. После анодирования окисел стравливали. Состав и режим травителя был тот же, который использовался для удаления естественного окисла. Наличие халькогенов в GaAs проверялось методом оже-спектроскопии.

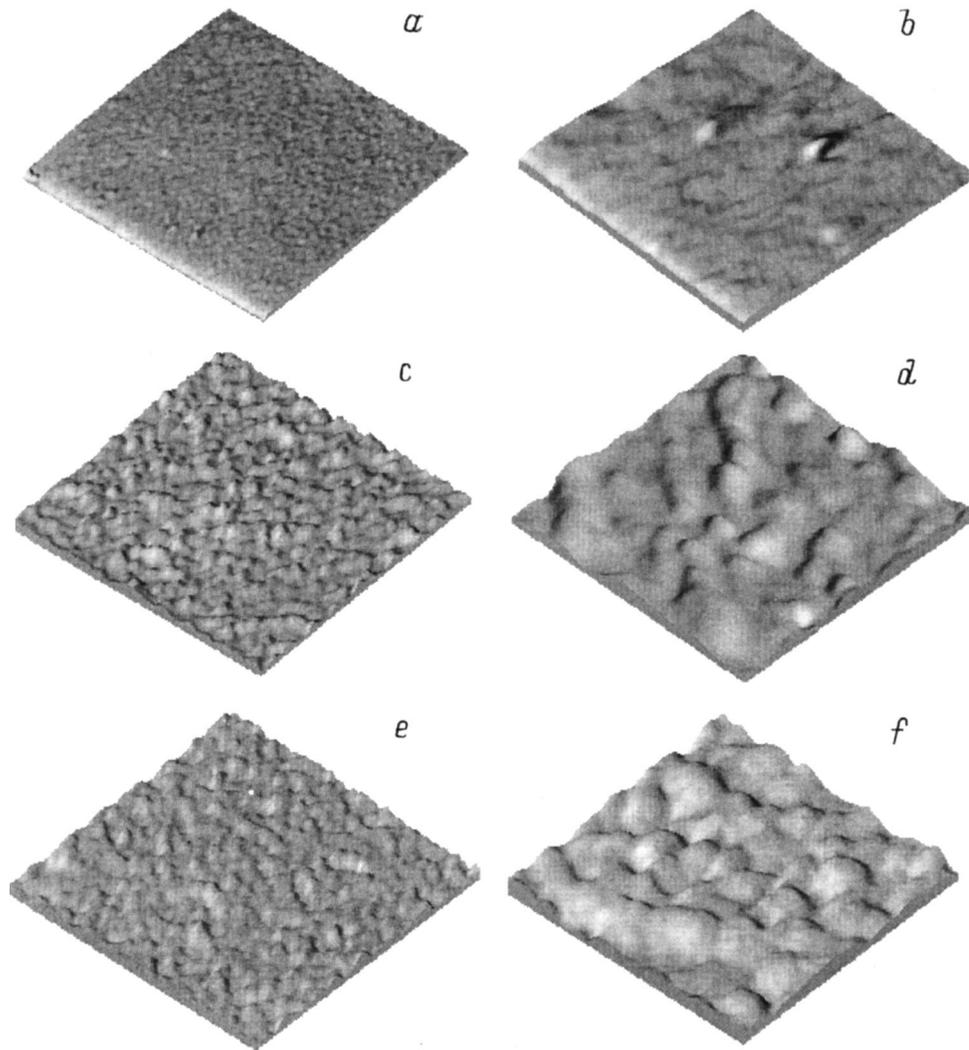
На поверхность арсенида галлия, содержащего атомы серы (селена), наносили пленку рабочего диэлектрика:  $\text{SiO}_2$ , BN,  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$  либо их двойные композиции. Осаждение пленок проводилось плазмохимическим методом [5] при температуре  $T = 500^\circ\text{C}$ . Толщины изолирующих пленок ( $d$ ) указаны в таблице.

Исследования морфологии поверхности GaAs и пленок диэлектрика проводились с использованием сканирующего мультимикроскопа СММ-2000ТА (ЗАО "КПД" Москва, МИЭТ). Изображения поверхностей полупроводниковой подложки и диэлектрических пленок получали в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ) в атмосферных условиях при комнатной температуре. Сканирование кантилевера по поверхности проводилось при поддержании с помощью обратной связи постоянного значения тока фотодиода, что соответствует сканированию в режиме с постоянной силой взаимодействия зонд–подложка.

Исследование элементного состава диэлектрического слоя и обнаружение в нем атомов S и Se осуществляли методом масс-спектроскопии вторичных ионов на приборе MC-7201M с послойным разрешением 3–5 нм и элементной чувствительностью на уровне  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ ат}\%$ .

Для измерения электрических характеристик со стороны диэлектрика и *p*<sup>+</sup>-GaAs напыляли металлические электроды. Управляющий электрод с фиксированной площадью  $S = (1.6 - 2.3) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$  получили термиче-

<sup>†</sup> E-mail: pav@ispm.s.tsc.ru



**Рис. 1.** АСМ изображения поверхностей исходной полупроводниковой подложки (*a, b*) и слоя  $\text{SiO}_2$  толщиной 10 (*c, d*) и 170 нм (*e, f*). Размер изображений по осям  $x$  и  $y$  составляет  $4.0 \times 4.0$  мкм (*a, c, e*) и  $1.0 \times 1.0$  мкм (*b, d, f*).

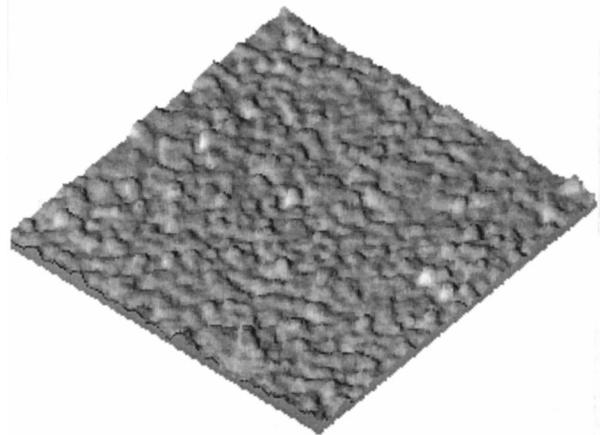
ским испарением нихрома в вакууме  $6.6 \cdot 10^{-3}$  Па через соответствующие шаблоны.

Вольт-фарадные (ВФХ) и вольт-сименские (ВСХ) характеристики структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) измеряли в диапазоне частот  $f = 10^3 - 10^6$  Гц при комнатной температуре.

### 3. Экспериментальные данные

#### 3.1. Результаты АСМ исследований

На рис. 1 представлены изображения поверхностей GaAs-подложки без пленки диэлектрика (рис. 1, *a, b*) и после нанесения слоев  $\text{SiO}_2$  толщиной 10 и 170 нм (рис. 1, *c, d* и *e, f* соответственно). Как видно из рис. 1, *a, b*, поверхность GaAs-подложки является наименее развитой, на ней отсутствует какой-либо ярко выраженный рельеф. Однако в процессе нанесения диэлектрического слоя на его поверхности возникает островковая меза-

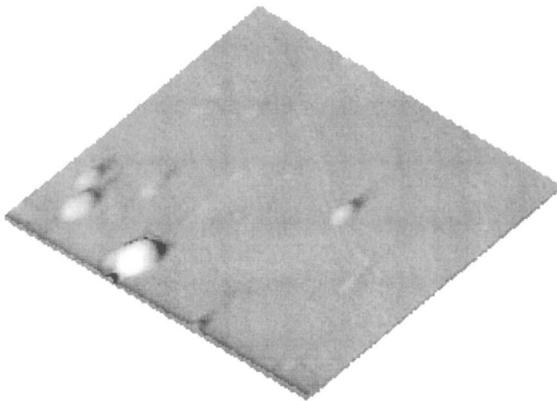


**Рис. 2.** АСМ изображение поверхности пленки  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{-BN}$ . Толщина слоев  $d_{\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z} = 68$  нм,  $d_{\text{BN}} = 128$  нм. Размер изображения  $4.0 \times 4.0$  мкм.

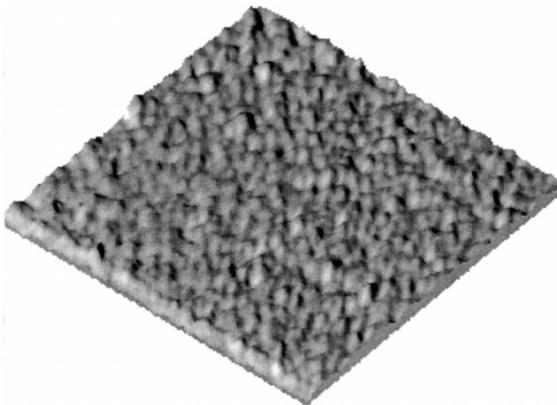
Толщина диэлектрика, характеристики морфологии поверхности диэлектрических пленок, нанесенных на GaAs-подложку, и плотность поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик–GaAs

№ образца	Диэлектрик	$d$ , нм	Рельеф	$L$ , нм	$h$ , нм	$N_{ss}$ , эВ <sup>-1</sup> · см <sup>-2</sup>
1	BN	140	Осциллирующий	200–300	3–8	–
2	Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	120	Осциллирующий	–	–	$3.0 \cdot 10^{13}$
3	Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>z</sub> –BN	196	Осциллирующий	150–250	4–8	–
4	Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>z</sub> –BN–Se	180	Осциллирующий	100–200	5–9	$2.1 \cdot 10^{13}$
5	SiO <sub>2</sub> –Se	185	Ровный	–	–	$2.3 \cdot 10^{12}$
6	Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>z</sub> –SiO <sub>2</sub> –Se	150	Ровный	–	–	–
7	Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>z</sub> –BN–S	190	Осциллирующий	80–130	4–14	$9.9 \cdot 10^{12}$
8	SiO <sub>2</sub> –S	170	Ровный	–	–	$2.5 \cdot 10^{12}$

структура. Анализ изображений поверхностей пленок SiO<sub>2</sub> толщиной от 10 до 250 нм показал, что пленки обладают квазипериодическим волновым рельефом с периодом 200–300 нм и высотой 4–8 нм независимо от толщины нанесенного слоя [6]. В некоторых случаях на поверхности встречаются более крупные одиночные образования диаметром 200–500 нм и высотой 10–30 нм.



**Рис. 3.** ACM изображение поверхности пленки Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>–SiO<sub>2</sub>(Se). Толщина слоев  $d_{\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z} = 45$  нм,  $d_{\text{SiO}_2} = 105.5$  нм. Размер изображения  $4.0 \times 4.0$  мкм.



**Рис. 4.** ACM изображение поверхности пленки Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>–BN(Se). Толщина слоев  $d_{\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z} = 68$  нм,  $d_{\text{BN}} = 128$  нм. Размер изображения  $4.0 \times 4.0$  мкм.

В таблице приведены латеральные ( $L$ ) и вертикальные ( $h$ ) размеры осцилляций для исследованных диэлектрических слоев.  $L$  определяет период, а  $h$  — высоту наблюдаемых осцилляций.

Подобная дефектная меза-структура образуется и на поверхности пленок BN, Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, а также их многослойных композиций. На рис. 2 приведено ACM изображение поверхности двухслойной пленки Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>–BN, нанесенной на GaAs-подложку. Из рис. 2 видно, что на поверхности двухслойного диэлектрика Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>–BN также присутствуют квазипериодические осцилляции с периодом и высотой (см. таблицу), аналогичными пленкам SiO<sub>2</sub>.

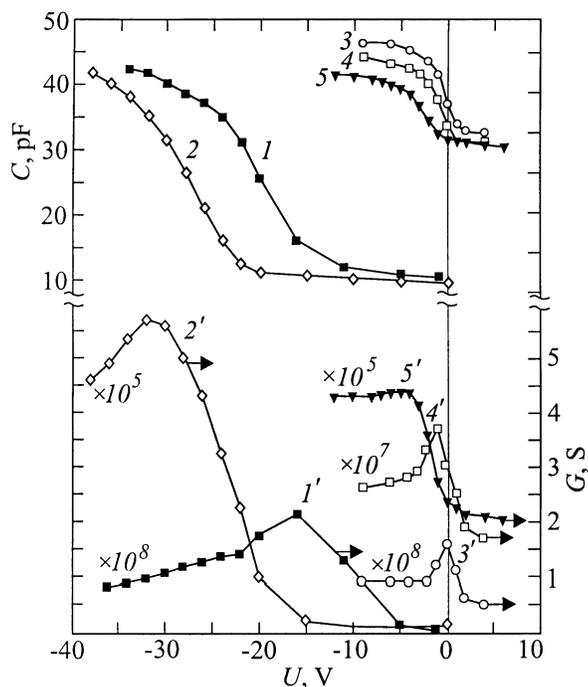
Введение в приповерхностную область полупроводника атомов S и Se приводит к полному исчезновению квазипериодических осцилляций. Пленки SiO<sub>2</sub> и Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>–SiO<sub>2</sub> становятся ровными, на их поверхностях остаются лишь одиночные выступы (рис. 3).

Результат влияния атомов серы и селена на рельеф поверхности диэлектрического слоя является одинаковым, однако зависит от материала диэлектрика. Так, в случае использования нитрида бора введение халькогенов в приповерхностную область GaAs не приводит к сглаживанию поверхности диэлектрической пленки (рис. 4). Рельеф поверхности диэлектрика Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>–BN, нанесенного на GaAs-подложку, легированную Se, аналогичен изображению, представленному на рис. 2.

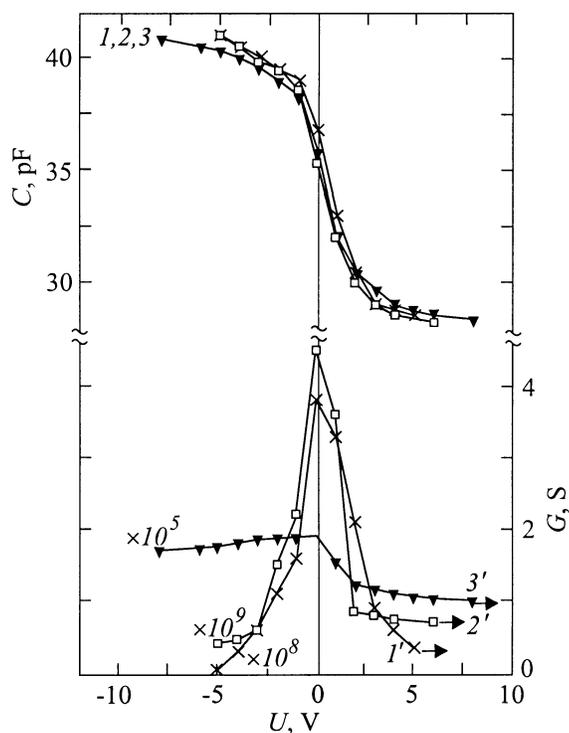
### 3.2. Вольт-фарадные и вольт-сименсные характеристики структур металл–диэлектрик–*p*-GaAs

ВФХ и ВСХ структуру NiCr–Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>–*p*-GaAs характеризуются сдвигом в область высоких отрицательных напряжений и сильной частотной дисперсией (рис. 5). Участок модуляции емкости на ВФХ наблюдается в области напряжений  $|U| \geq 11$  и 20 В при измерениях на частотах  $f = 10^3$  Гц и  $10^6$  Гц соответственно (рис. 5, кривые 1, 2). Максимум активной проводимости на кривых  $G-U$  достигается при напряжениях  $U_{\text{max}} = -16$  В ( $f = 10^3$  Гц) и  $-32$  В ( $f = 10^6$  Гц) (рис. 5, кривые 1', 2').

Использование в качестве диэлектрика пленок BN, SiO<sub>2</sub>–BN и Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>–BN приводит к незначительному



**Рис. 5.** ВФХ и ВСХ структур  $\text{NiCr-Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{-p-GaAs}$  (1, 2) и  $\text{NiCr-Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{-BN-Se-p-GaAs}$  (3, 4, 5), измеренные на частотах  $f$ , Гц:  $10^3$  (1, 1', 3, 3'),  $2 \cdot 10^4$  (4, 4') и  $10^6$  (2, 2', 5, 5').



**Рис. 6.** ВФХ и ВСХ структур  $\text{NiCr-SiO}_2\text{-Se-p-GaAs}$ , измеренные на частотах  $f$ , Гц:  $10^3$  (1, 1'),  $2 \cdot 10^4$  (2, 2') и  $10^6$  (3, 3').

смещению кривых  $C-U$  и  $G-U$  в область меньших отрицательных напряжений. Существенный сдвиг ВФХ и ВСХ в область низких отрицательных напряжений наблюдался лишь для МДП структур на основе арсенида галлия, с атомами серы и селена в приповерхностной области полупроводника (рис. 5, кривые 3–5 и 3'–5'). Наибольшее смещение  $C-U$ - и  $G-U$ -характеристик к  $U = 0$ , а также наименьшая частотная дисперсия ВФХ и ВСХ получены для образцов, в которых диэлектрик не содержит слои BN (рис. 6). Независимо от частоты тестового сигнала максимум активной проводимости наблюдается при  $U_{\text{max}} = 0$  В (рис. 6, кривые 1'–3').

Плотность поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик– $p$ -GaAs вычислялась методом, предложенным в работе [7]. Полученные значения  $N_{\text{ts}}$  приведены в таблице. Наименьшая плотность ПС ( $N_{\text{ts}} = (2.3\text{--}2.5) \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ) получена для структур с подслоями серы или селена и с пленками диэлектрика, не содержащими BN (образцы 5 и 8). Для этих структур на поверхности диэлектрического слоя отсутствуют периодические осцилляции, а рельеф поверхности оказывается наименее развитым (рис. 3). В случае если в состав диэлектрика входит нитрид бора, то введение серы или селена в приповерхностную область GaAs не приводит к снижению ПС. На поверхности внешнего диэлектрика образуется фрагментированная меза-структура в виде гофра (рис. 4), а плотность поверхностных состояний возрастает до значений  $9.9 \cdot 10^{12}\text{--}2.1 \cdot 10^{13} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  (таблица, образцы 4 и 7).

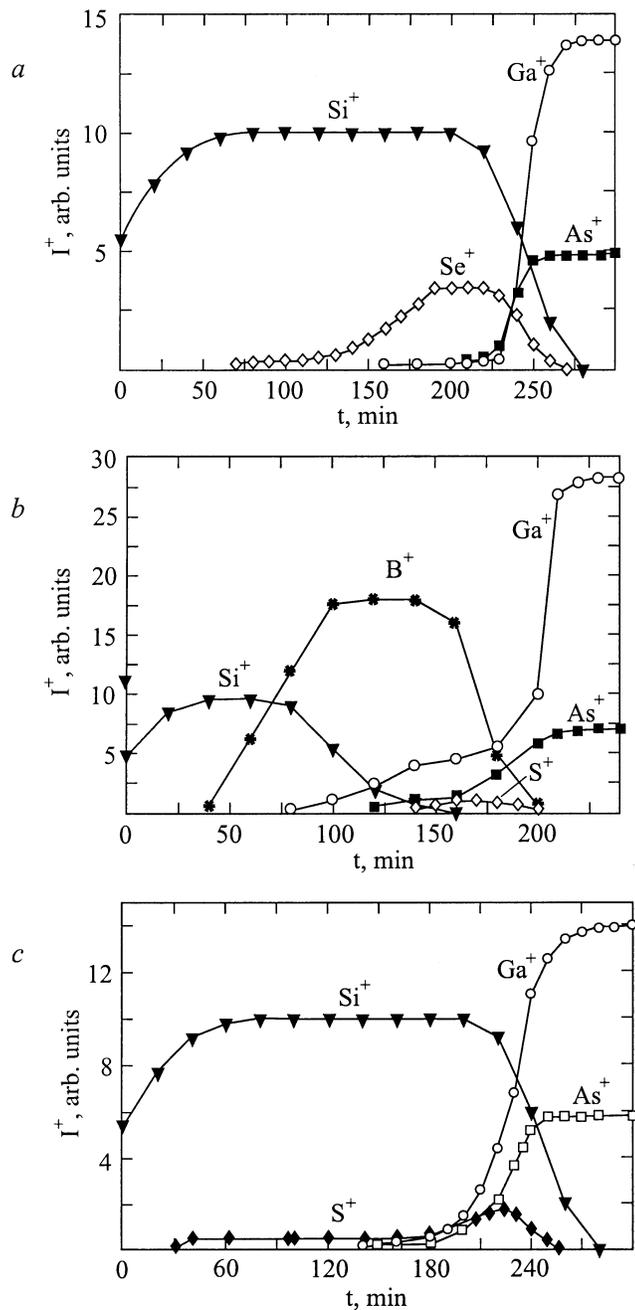
Таким образом, результаты пассивации поверхности GaAs атомами S и Se в значительной степени определяются материалом изолирующих слоев, которые наносятся на поверхность полупроводника.

### 3.3. Исследования элементного состава диэлектрических пленок

На рис. 7 приведены временные зависимости интенсивностей токов вторичных ионов для образцов 3, 5, 8. Особенностью спектров вторичной ионной эмиссии структур  $\text{SiO}_2\text{-S(Se)-p-GaAs}$  является наличие ионов  $\text{S}^+$  ( $\text{Se}^+$ ) не только на границе раздела диэлектрик–GaAs, но и в пленке  $\text{SiO}_2$  (рис. 7, a, b). В спектрах структур  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{-BN-S-p-GaAs}$  ионы  $\text{S}^+$  обнаруживаются только на границе раздела BN–GaAs и отсутствуют в пленке оксинитрида кремния (рис. 7, c).

## 4. Обсуждение результатов

Наличие фрагментированной меза-структуры на поверхности диэлектрических пленок обусловлено сильными механическими напряжениями, возникающими в местах локальной кривизны кристаллической решетки. Эти напряжения являются упругими. Так, нанесение пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на поверхность структуры  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  и последующее ее стравливание приводило к обратимому изменению плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик–Si [8].



**Рис. 7.** Профили распределения концентраций положительных ионов в структурах  $\text{SiO}_2\text{-S-p-GaAs}$  (a),  $\text{SiO}_2\text{-Se-p-GaAs}$  (b),  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{-BN-S-p-GaAs}$  (c).

В работе [9] зависимость плотности поверхностных состояний от величины механических напряжений наблюдалась при варьировании толщины управляющего электрода в МДП структурах на основе Si.

Аналогичное влияние механических напряжений на плотность поверхностных состояний прослеживается для границы раздела диэлектрик–GaAs. Как следует из данных таблицы, высокая плотность ПС получена для структур, обладающих квазипериодическим рельефом поверхности.

Сглаживание рельефа поверхности диэлектрика в образцах с серой и селеном (образцы 5, 6, 8) можно объяснить, предположив, что атомы халькогенов играют роль поверхностно-активных веществ (ПАВ). Во время роста пленок  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$  атомы S (Se) за счет вертикального обменного процесса всплывают над поверхностью растущей пленки, а атомы осаждаемого вещества немедленно погружаются и оказываются ниже слоя ПАВ. В результате снижается латеральная длина диффузии атомов диэлектрика и подавляется рост трехмерных островковых образований. Наличие халькогенов в пленке диэлектрика подтверждается данными вторичной ионной масс-спектропии (рис. 7, a, b).

Слой нитрида бора, по-видимому, является барьером для диффузии атомов халькогенов, и атомы серы и селена не проникают в пленку верхнего диэлектрика (рис. 7, c). В этом случае слой диэлектрика оказывается напряженным, что проявляется в наличии периодических осцилляций на его поверхности и высокой плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик–GaAs.

## 5. Заключение

Проведенные исследования показали, что при нанесении на GaAs-подложку тонкой диэлектрической пленки на поверхности последней возникает островковая периодическая мезо-структура, проявляющаяся в виде гофра. Наличие зон локальной кривизны кристаллической решетки диэлектрика обуславливает сильные механические напряжения, приводящие к высокой плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника. Введение атомов S и Se в приповерхностную область GaAs приводит к выравниванию рельефа поверхностей пленок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{-SiO}_2$  и снижению плотности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник–диэлектрик.

Авторы выражают признательность Л.Н. Пучкаревой за проведенные исследования элементного состава диэлектрических пленок.

## Список литературы

- [1] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. ФТП, **11**, 1281 (1998).
- [2] Б.И. Бедный. Соросовский образовательный журнал, **7**, 141 (1998).
- [3] V.I. Gaman, V.M. Kalygina, A.V. Panin. Sol. St. Electron., **43**, 583 (1999).
- [4] Э.В. Буц, Л.Н. Возмилова, В.И. Митин и др. Электрон. техн., сер. Материалы, **9**, 46 (1982).
- [5] Л.В. Храмова, Т.П. Смирнова, Е.Г. Еремина. Неорг. матер., **28**, 1662 (1992).
- [6] А.В. Панин, Н.А. Торхов. ФТП, **34**, 698 (2000).
- [7] В.И. Гаман, Н.Н. Иванова, В.М. Калыгина, Е.Б. Судакова. Изв. вузов. Физика, **11**, 99 (1992).
- [8] Е.Д. Васильева, М.Н. Колотов, В.И. Соколов и др. Микроэлектроника, **21**, 74 (1992).

[9] В.А. Бражник, Т.А. Долгова, А.Б. Спиридонов. Электрон. техн., сер. Микроэлектронные устройства, **1**, 48 (1990).

*Редактор В.В. Чалдышев*

## **Effect of S and Se on surface relief of insulating films and electrical characteristics of metal–insulator–*p*-GaAs structures**

A.V. Panin, A.R. Shugurov, V.M. Kalygina\*

Institute of Strength Physics and Material Science,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
SB RAS, 634021, Tomsk, Russia

\* Siberian Physical–Technical Institute,  
634050 Tomsk, Russia

**Abstract** The effect of S and Se on the surface morphology of thin insulating layers deposited on GaAs substrates has been studied. Introduction of chalcogens into the subsurface layer of a semiconductor was shown to lead to smoothening surfaces of insulating films. At the same time the decreasing of density of surface states at the insulator–*p*-GaAs interface was observed simultaneously. A result of the S and Se influence depends on the insulator species.