

# Химическая нитридизация поверхности (100)GaAs: влияние на электрофизические характеристики Au–Ti/GaAs поверхностно-барьерных структур

© Т.В. Львова<sup>¶</sup>, В.Л. Берковиц, М.С. Дунаевский, В.М. Лантратов, И.В. Макаренко, В.П. Улин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 10 февраля 2003 г. Принята к печати 17 февраля 2003 г.)

Исследовалось влияние химической нитридизации поверхности подложек (100)GaAs в гидразин-сульфидных растворах перед формированием барьерных контактов на параметры поверхностно-барьерных структур Au–Ti/GaAs. Структуры, сформированные на нитридизованных подложках, обнаруживают уменьшение обратных токов и увеличение напряжения пробоя. При этом высота потенциального барьера в таких структурах равна  $0.71 \pm 0.02$  эВ, а коэффициент идеальности составляет  $1.06 \pm 0.01$ . Наблюдаемый эффект улучшения электрофизических параметров структур обусловлен замещением на поверхности подложки слоя естественного окисла тонким когерентным слоем нитрида галлия.

## 1. Введение

Присутствие на поверхности полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> естественного окисла во многом ограничивает возможность использования этих соединений в микроэлектронике и, в частности, является серьезной проблемой при изготовлении поверхностно-барьерных структур (*m–s*-структур). Электрические параметры таких структур решающим образом зависят от состава и структуры интерфейса, который в идеальном случае должен быть образован атомарно-гладкой поверхностью полупроводника и слоем металла. В то же время существующие процедуры очистки поверхности GaAs от окисла неизбежно приводят к сильному нарушению планарности поверхности подложки и ее стехиометрии. В частности, термическая очистка поверхности GaAs в вакууме приводит к образованию на поверхности множественных вытянутых ямок с плотностью  $10^{10}$  см<sup>–2</sup> и даже к появлению галлиевых капель [1]. Одним из наиболее эффективных и широко используемых методов удаления окисла с поверхности (100) GaAs является так называемое „сухое травление“ — очистка в низкоэнергетической плазме [2]. Однако бомбардировка поверхности полупроводника ионами плазмы приводит к разрушению приповерхностного слоя на глубину до сотни ангстрем и существенному изменению его электрических и оптических свойств [3]. В такой ситуации интерфейс, формирующийся при нанесении металла, оказывается весьма далеким от идеального, а его свойства — сильно зависящими от условий очистки поверхности. Это в свою очередь ухудшает электрофизические параметры структур и обуславливает значительный разброс этих параметров. В то же время именно стабильность и воспроизводимость параметров *m–s*-структур является необходимым условием для создания высококачественных приборов. Как было показано в работе [4], для интегральных схем на GaAs с транзисторами на

основе *m–s*-структур необходимо, чтобы разброс величин высоты потенциального барьера не превышал  $\pm 0.02$  эВ. Реальный же разброс значительно превышает эту величину. Технологические приемы, направленные на решение этой проблемы, сводятся к разработке как методов очистки поверхности от окисла, так и закреплению заданного состояния поверхности полупроводника в процессе нанесения металла.

Химическая пассивация поверхности GaAs может способствовать решению проблемы создания *m–s*-структур с воспроизводимыми и стабильными характеристиками. Химическая пассивация представляет собой способ модификации поверхности полупроводника путем создания на ней адсорбционной пленки из чужеродных атомов, которая остается химически стабильной на воздухе либо в иной технологической среде. Для совместимости с технологическими процессами такая пленка должна, кроме того, обладать достаточной термической стабильностью. В качестве стабилизирующих пленок представляется целесообразным использовать слои нитрида галлия вследствие их термической и химической устойчивости. Известно, однако, что из-за большой разницы в постоянных решетки такие слои на поверхности GaAs теряют свою механическую стабильность уже при толщине в 2 монослоя. Поэтому нитридная пленка может эффективно защищать поверхность, только если ее толщина составляет один молекулярный слой. Такие пленки очень трудно получить с помощью существующих способов нитридизации, использующих обработку поверхностей плазмой азота. При этом на поверхности формируются нитридные пленки либо аморфные, либо кристаллической структуры с большой плотностью дислокаций, дефектов упаковки и микротрещин (см. [4]).

В работах [5,6] впервые была разработана новая методика нитридизации GaAs с помощью обработки поверхности в гидразин-сульфидных растворах. Показано, что поверхность (100) GaAs, обработанная в гидразин-сульфидных растворах, свободна от окисла и покрыта слоем атомов азота, хемосорбированных на атомах

<sup>¶</sup> E-mail: tatiana.lvova@mail.ioffe.ru

галлия, т.е. монослоем нитрида. В пользу сплошности формируемого слоя свидетельствует удивительная устойчивость поверхности в атмосферных условиях, которая не окисляется, как минимум, в течение нескольких месяцев. Можно надеяться таким образом, что использование химической нитридации поверхности подложек GaAs позволит улучшить электрофизические параметры поверхностно-барьерных структур.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния химической нитридации поверхности подложек GaAs на свойства структур Au-Ti/GaAs.

## 2. Эксперимент

Для создания поверхностно-барьерных структур использовались подложки *n*-GaAs, ориентированные в плоскости (100), с концентрацией электронов  $1-2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В экспериментах исследовались две группы структур. Обработка поверхности подложек для структур первой группы проводилась по стандартной методике, которая включала очистку поверхности от органических загрязнений и травление в стандартном серноокислотном травителе. На тыльной стороне подложки формировался омический контакт путем напыления слоя Au-Ge и его последующего вжигания в вакууме при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. На лицевой стороне фотолитографическим методом формировались меза-структуры площадью  $2 \times 2 \text{ м}^2$ . Перед напылением барьерного металла поверхность GaAs обрабатывалась в 10% HF для предварительного удаления толстого слоя окислов. Для структур второй группы подложки после описанных операций обрабатывались в гидразин-сульфидном растворе по методике, описанной в [5], непосредственно перед напылением барьерного металла. Затем в условиях высокого вакуума подложки обеих групп отжигались при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 10 мин и при температуре  $100^\circ\text{C}$  напылялись слои Ti толщиной 5 нм и Au толщиной 30 нм.

Для определения характеристических параметров исследуемых структур измерялись вольт-амперные характеристики и характеристики дифференциальная емкость-напряжение при комнатной температуре. Кроме того, для определения механизмов и причин изменения параметров структур методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в атмосферных условиях исследовалась морфология подложек GaAs до и после обработки в гидразин-сульфидных растворах. Измерения проводились на отечественном приборе компании НТ-МДТ, который работал в контактном режиме, с использованием зонда-микроскопической консоли с коэффициентом жесткости 0.16 и 0.68 Н/м и радиусом кривизны кончика иглы зонда менее 20 нм. Статистическая обработка АСМ топографии проводилась с помощью программы SPM Image Magic [7]. Кроме того, для исследований влияния отжига на микрорельеф нитридированных поверхностей подложек был использован высоковакуумный сканирующий

туннельный микроскоп (СТМ) GPI-300 (ЦЕНИ РАН, Москва). В этих экспериментах отжиг проводился при температурах  $400-550^\circ$  в течение 60 мин при остаточном давлении в подготовительной камере  $2.7 \cdot 10^{-6}$  Па, датчиком температуры служила термопара хромель-алюмель. После охлаждения до комнатной температуры образец с помощью вакуумного манипулятора передавали в измерительную камеру и закрепляли в СТМ.

## 3. Экспериментальные результаты

Мы обнаружили, что вольт-амперные характеристики структур первой и второй групп существенно различны, что особенно проявляется при обратном смещении (рис. 1). Величина обратного тока структур, сформированных на нитридированной поверхности, оказалась на порядок меньше значений тока структур 1 группы. Поскольку концентрация носителей заряда в используемых подложках не превышала  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , то, согласно [8], в исследуемых поверхностно-барьерных структурах протекание тока может быть обусловлено

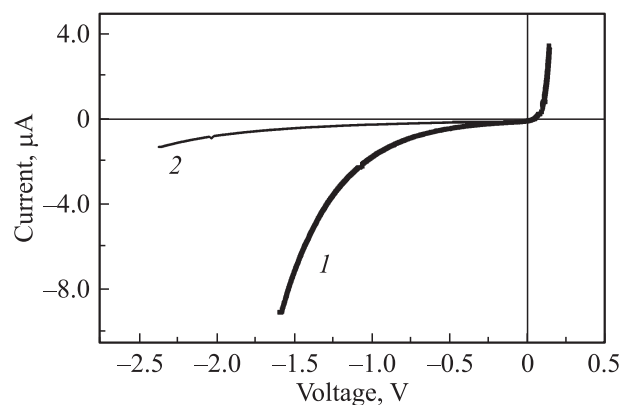


Рис. 1. 1 — типичные вольт-амперные характеристики структур Au-Ti/GaAs 1 группы, 2 — 2 группы.

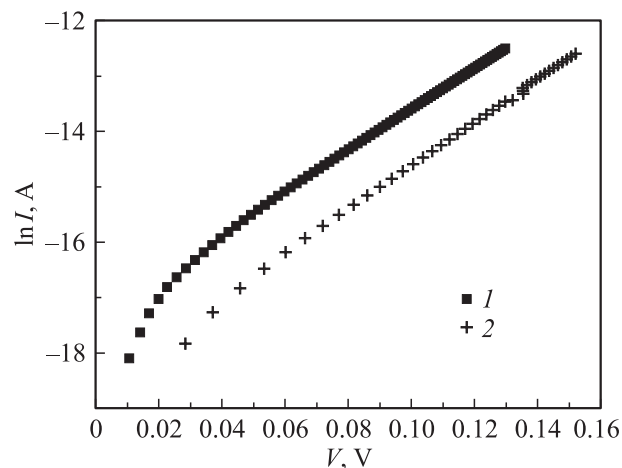
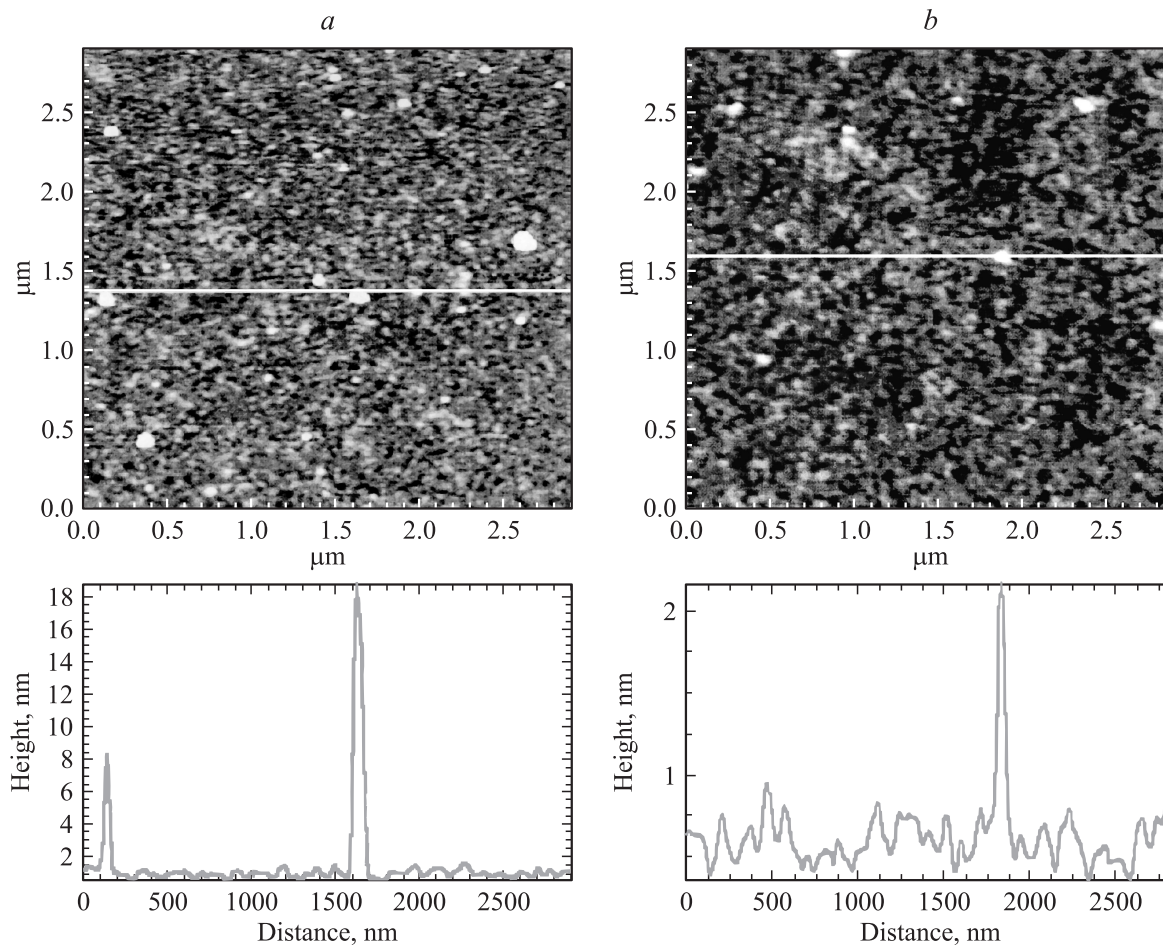


Рис. 2. 1 — прямая ветвь вольт-амперных характеристик структур Au-Ti/GaAs 1 группы, 2 — 2 группы.



**Рис. 3.** АСМ топографические изображения поверхности подложек GaAs: *a* — подложка, обработанная по стандартной методике, *b* — подложка, прошедшая обработку в гидразин-сульфидном растворе.

термоэлектронной эмиссией, где зависимость тока  $I$  от напряжения  $U$  имеет вид

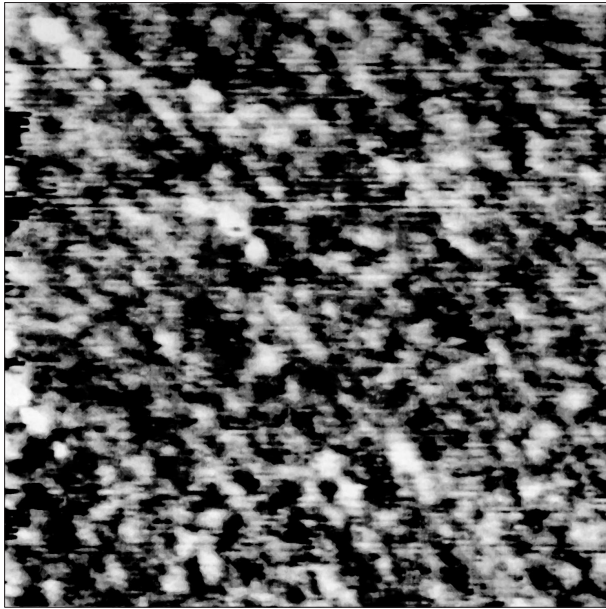
$$I = A^{**} S T^2 \exp(-q\Phi/kT) [\exp(qU/nkT) - 1],$$

где  $A^{**}$  — постоянная Ричардсона, равная  $8.16 \text{ А см}^{-2} \text{ К}^{-2}$  для GaAs,  $S$  — площадь диода,  $T$  — температура измерений (К),  $\Phi$  — высота потенциального барьера,  $k$  — постоянная Больцмана,  $q$  — заряд электрона,  $n$  — коэффициент идеальности.

Используя эту зависимость, мы определяли коэффициент идеальности  $n$  из наклона  $\ln I$  от  $U$  прямой ветви вольт-амперной характеристики, а экстраполяцией ее на ось  $Y$  — высоту потенциального барьера (рис. 2). Коэффициенты идеальности  $n$  структур 2 группы, сформированных на нитридизованной поверхности, оказываются заметно меньше коэффициентов идеальности структур 1 группы и составляют соответственно  $1.06 \pm 0.01$  и  $1.2 \pm 0.1$ . Кроме того, следует особо отметить незначительный разброс величин высоты потенциального барьера у структур 2 группы  $0.71 \pm 0.02$  эВ. Величина высоты потенциального барьера структур, изготовленных на подложке, не обработанной в гидразин-сульфидном

растворе (группа 1), несколько меньше, а разброс значений существенно больше, чем в случае 2 группы, и составляет  $0.66 \pm 0.04$  эВ. Исследования топографии поверхности методом АСМ до и после нитридации обнаружили, что в результате обработки в гидразин-сульфидном растворе микрорельеф поверхности сглаживается. На рис. 3 представлены типичные изображения топографии поверхности исследуемых подложек до и после нитридации. Исходные подложки GaAs визуально представляют собой зеркально-гладкую поверхность, величина среднеквадратичной шероховатости которой, согласно АСМ, составляет 0.4 нм, после травления величина среднеквадратичной шероховатости увеличивается до 0.5 нм. Однако и в первом, и во втором случае на поверхности присутствуют элементы микрорельефа с малым радиусом кривизны высотой до 20 нм (рис. 3, *a*). После нитридации величина среднеквадратичной шероховатости составляет 0.3 нм, плотность элементов микрорельефа с малыми радиусами кривизны уменьшается, а их высота не превышает 2.5 нм (рис. 3, *b*).

Исследования влияния отжига в вакууме на микрорельеф нитридизованной поверхности методом СТМ



**Рис. 4.** СТМ изображение поверхности подложки GaAs после нитридации и отжига в вакууме при  $T = 500^\circ\text{C}$ . Размер поля изображения  $0.48 \times 0.48$  мкм.

показали, что длительный отжиг в течение 60 мин при температурах  $400\text{--}550^\circ\text{C}$  не приводит к развитию микрорельефа, как это обычно происходит в случае поверхности GaAs с естественным окислом [1]. Средняя шероховатость рельефа невелика, порядка 1 нм. Однако за счет незначительного количества элементов микрорельефа с малым радиусом кривизны общий перепад высот на изображении оказывается несколько выше. Так, на поле  $0.48 \times 0.48$  мкм<sup>2</sup> он составляет 4.8 нм (рис. 4). Это позволяет заключить, что нитридная пленка, сформированная на поверхности GaAs в результате обработки в гидразин-сульфидном растворе, обладает достаточной термической устойчивостью.

#### 4. Обсуждение результатов

Известно, что использование титана в качестве барьерного металла приводит к уменьшению толщины разделительной оксидной пленки на интерфейсе за счет взаимодействия металла с оксидным слоем, покрывающим поверхность подложки GaAs. Структуры Ti/GaAs сохраняют выпрямляющие свойства после высокотемпературных отжигов, однако высота потенциального барьера при этом существенно изменяется в зависимости от температуры и среды отжига, что, вероятно, обусловлено непосредственным взаимодействием Ti с GaAs и образованием в области интерфейса различных интерметаллических фаз [9]. Для уменьшения последовательного сопротивления *m-s*-структур вместо Ti используют нитрид, имеющий металлическую проводимость. Для создания структур TiN/GaAs обычно применяют

плазмохимические методики, что приводит к образованию кристаллически несовершенных промежуточных слоев GaN. Это непосредственно сказывается на высоте потенциального барьера и коэффициенте идеальности. В этом случае только высокотемпературный прогрев структур ( $759\text{--}800^\circ$ ) позволяет добиться коэффициента идеальности, близкого к 1 (1.07) [10].

По-видимому, используемая нами методика нитридации позволяет предельно уменьшить толщину разделительного слоя. Кроме того, исследования топографии поверхности методом АСМ до и после нитридации обнаружили, что в результате обработки в гидразин-сульфидном растворе микрорельеф поверхности GaAs сглаживается. Поверхность GaAs (100) после обработки в гидразин-сульфидном растворе оформляется атомами азота (точнее, группами NH), химически связанными с атомами галлия решетки кристалла [5]. Такой поверхностный слой можно рассматривать как когерентно-связанный с подложкой монослой GaN, покрытый адсорбированным водородом. Анализ картин электронной дифракции (ДБЭ) от поверхности нитридированных образцов показал, что характер дифракционной картины ( $1 \times 1$ ) не меняется в широком интервале температур (от комнатной до температур выше  $770^\circ\text{C}$ ). Дифракционные рефлексы становятся наиболее яркими при температурах  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ . Поэтому мы полагаем, что при используемых температурах отжига обеспечивается достаточно полная очистка поверхности от физсорбированных компонентов.

Можно предположить, что в процессе напыления титан взаимодействует с нитридным слоем, это приводит к отрыву от поверхности GaAs слоя азота. В этом случае возникающий интерфейс можно рассматривать как контакт TiN с поверхностью GaAs, терминированной Ga. Эти утверждения подтверждаются результатами измерений вольт-амперных характеристик структур. Значения коэффициентов идеальности 1 и 2 групп существенно отличаются. Это указывает, что интерфейсы этих групп различаются по толщине и составу. У структур, сформированных на нитридированной поверхности GaAs (структуры 2 группы), коэффициент идеальности *n* близок к 1 и составляет  $1.06 \pm 0.01$ . Этот факт свидетельствует о присутствии тонкого туннельно-прозрачного слоя между металлом и полупроводником, а малый разброс величины *n* позволяет говорить, что толщина слоя приблизительно одинакова по всей площади подложки.

Сопоставления результатов исследования вольт-амперных характеристик и результатов, полученных методом АСМ и СТМ, позволяют заключить, что большие обратные токи и низкое напряжения структур 1 группы по сравнению со структурами 2 группы обусловлены неоднородностью распределения электрического поля по поверхности, что связано с наличием элементов микрорельефа с малым радиусом кривизны высотой, сопоставимой с толщиной напыляемого барьерного металла (рис. 3, а).

## 5. Заключение

Сравнительный анализ вольт-амперных характеристик показал, что химическая нитридизация поверхности подложек GaAs перед формированием барьерного контакта приводит к существенному улучшению параметров поверхностно-барьерных структур Au-Ti/GaAs. Это связано с формированием совершенного интерфейса между металлом и полупроводником, который образуется на нитридизованной поверхности GaAs.

Действительно, сопоставление изображений, полученных методом АСМ и СТМ топографии поверхностей подложек GaAs с естественным окислом и обработанных в гидразин-сульфидном растворе, показало, что химическая нитридизация сглаживает микрорельеф, а образовавшаяся нитридная пленка термоустойчива.

Работа выполнена при поддержке гранта Программы Министерства науки „Физика твердотельных наноструктур“ № 99-2035.

Авторы благодарят А.Г. Карчевскую и А.Н. Карпенко за содействие, проведении экспериментов.

## Список литературы

- [1] И.В. Седова, Т.В. Львова, В.П. Улин, С.В. Сорокин, А.В. Анкудинов, В.Л. Берковиц, С.В. Иванов, П.С. Копьев. ФТП, **36**, 59 (2002).
- [2] F. Cappasso, G.F. Williams. J. Electrochem. Soc., **20**, 45 (1982).
- [3] Ю.А. Берашевич, А.Л. Данилюк, А.Н. Холод, В.Е. Борисенко. ФТП, **36**, 91 (2002).
- [4] N. Braslau. J. Vac. Sci. Technol. A, **4**, 3085 (1986).
- [5] V.L. Berkovits, V.P. Ulin, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, V. Capozzi. Appl. Phys. Lett., **80**, 3739 (2002).
- [6] V.L. Berkovits, T.V. L'vova, V.P. Ulin. Vacuum, **57**, 201 (2000).
- [7] А.В. Анкудинов, М.С. Дунаевский, В.А. Марущак, А.Н. Титков, С.В. Иванов, С.В. Сорокин, Т.В. Шубина, П.С. Копьев, А. Ваг, Г. Ландвер. ФТП, **42**, 1874 (2000).
- [8] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [9] A.K. Sinha, T.E. Smith, M.H. Read, J.M. Poate. Sol. St. Electron., **19**, 489 (1976).
- [10] L.C. Zhang, S.K. Cheung, C.L. Liang, N.W. Cheung. Appl. Phys. Lett., **50**, 445 (1987).

Редактор Л.В. Беляков

## Wet chemical nitridation of (100) GaAs: effect on electrophysical parameters of Au-Ti/GaAs structures

T.V. L'vova, V.L. Berkovits, M.S. Dunaevskii, V.M. Lantratov, I.V. Makarenko, V.P. Ulin

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Effect of chemical nitridation of (100) GaAs substrate surfaces in hydrazine-sulfide solution performed prior to the fabrication of Au-Ti/GaAs structure on their electrical parameters was studied. For the structures fabricated on the nitrated substrates a decrease of reverse currents and an increase of breakdown voltage were observed. The value of the barrier height in such structures was  $0.71 \pm 0.02$  eV and the ideality factor  $1.06 \pm 0.01$ . The observed improvement of the electrophysical parameters of Au-Ti/GaAs structures is conditioned by substituting the natural oxide coating on the substrate surface by a thin coherent GaN film.