

Образование дефектов в GaAs и Si при осаждении Pd на поверхность

© И.А. Карпович[¶], С.В. Тихов, Е.Л. Шоболов, И.А. Андриященко

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 14 июня 2005 г. Принята к печати 13 июля 2005 г.)

Методом фотоэлектрической спектроскопии на барьерах полупроводника с металлом и электролитом исследовано образование дефектов в приконтактной области GaAs и Si при осаждении Pd на поверхность. Показано, что возникающий в результате химического взаимодействия Pd с полупроводником при 100°C слой дефектов с глубокими уровнями простирается на глубину ~ 0.4 мкм в GaAs и ~ 1 мкм в Si. Если в приконтактной области GaAs встроены один или несколько напряженных слоев квантовых ям InGaAs, то дефекты практически не проникают дальше первой квантовой ямы. Это позволяет уменьшить глубину дефектного слоя, но при этом значительно увеличивается объемная концентрация дефектов в этом слое.

PACS: 72.40.+w, 73.40.Mg, 73.40.Ns, 73.20.Nb

1. Введение

Выпрямляющие контакты каталитически активных металлов (Pd, Ni и др.) с Si, GaAs и другими полупроводниками используются для создания газовых сенсоров [1]. При этом для предотвращения химического взаимодействия металла с полупроводником, приводящего к сильному ухудшению сенсорных характеристик контакта, между ними встраивается туннельно-тонкий слой диэлектрика. В [2] показано, что чувствительные к водороду диодные структуры с барьером Шоттки Pd/GaAs имеют оптимальные характеристики при нанесении Pd на окисленную поверхность GaAs (толщина окисла 3–5 нм) при температуре 100°C. Чувствительность к водороду значительно повышается при встраивании в область барьера напряженных слоев квантовых ям (КЯ) InGaAs. Упруго сжатые слои КЯ создают для атомарного водорода потенциальные барьеры, которые задерживают его диффузию от контакта.

В этих структурах было обнаружено уменьшение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) от квантовых ям под Pd-электродом, которое связывалось с образованием в результате химического взаимодействия Pd с GaAs дефектов в приконтактной области. Подобные дефекты могут играть существенную роль в электронных явлениях в диодных структурах, поэтому изучение явления дефектообразования в полупроводниках при нанесении металлических контактов представляет определенный интерес.

В данной работе методом фотоэлектрической спектроскопии исследовано образование дефектов в GaAs и Si при осаждении на их поверхность Pd. Встраивание квантовых ям InGaAs в диодные структуры на основе GaAs и исследование фотолюминесценции этих КЯ расширяет возможности изучения этого явления [3].

2. Методика исследования

Основные исследования проводились на диодных структурах Pd/GaAs с однородным эпитаксиальным слоем *n*-GaAs и слоем, в который в области поверхностного барьера были встроены три квантовые ямы In_{0.2}Ga_{0.8}As шириной 10, 7 и 5 нм (ширина ям уменьшалась при удалении от контакта). Спейсерные слои между КЯ и покровный слой GaAs имели толщину 30 нм. Подобные квантово-размерные структуры ранее использовались для исследования дефектообразования при анодном окислении поверхности и ионной имплантации аргона [3].

Эпитаксиальный слой *n*-GaAs толщиной 0.6 мкм с концентрацией электронов $n \approx 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ и структура с квантовыми ямами In_{0.2}Ga_{0.8}As/GaAs выращивались методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложке *n*⁺-GaAs (100) [2]. К подложке создавался омический контакт. Полупрозрачный слой Pd толщиной 20 нм осаждался при комнатной температуре или 100°C с использованием термического испарения в вакууме на анодно или термически окисленную поверхность. Анодное окисление структур проводилось в смеси 3%-го раствора винной кислоты с этиленгликолем (1:2) в вольтстатическом режиме.

Для обнаружения дефектного слоя в структурах Pd/GaAs рядом создавались диодные структуры с электролитическим контактом. Для этого капля электролита (1М раствор KCl в смеси с глицерином в соотношении 1:1) наносилась на поверхность GaAs и в нее погружалась металлическая сетка с размером ячеек 30×30 мкм², которая служила другим контактом с электролитом. Сетка предотвращала растекание электролита по поверхности образца, обеспечивала получение заданной площади (~ 1 мм²) и высокую проводимость контакта для проведения емкостных измерений на частоте ~ 1 МГц. Электролит химически не взаимодействует с GaAs и, благодаря пиннингу уровня Ферми на поверхности GaAs, на границе с электролитом сохраняется

[¶] E-mail: fdp@phys.unn.ru

присущий свободной поверхности GaAs слой обеднения с высотой барьера ~ 0.6 эВ. Как будет показано дальше, сравнительные измерения спектров фотоэдс на барьерах металл/полупроводник и электролит/полупроводник в области примесной фоточувствительности позволяют обнаружить образование дефектов с глубокими уровнями при нанесении металлического контакта.

Глубина образования дефектов в однородном полупроводнике определялась после травливания Pd в смеси кислот $\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ (1:3) с использованием электролитического контакта по изменению спектра примесной фоточувствительности при послойном травлении полупроводника полирующим травителем с низкой скоростью травления, ~ 0.05 мкм/мин. Локализация дефектов в квантово-размерной структуре определялась из анализа изменения спектров фотолюминесценции и фоточувствительности от квантовых ям [3].

Аналогичные диодные структуры с Pd и электролитом создавались на монокристаллах кремния марки КЭФ-4 ($n \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Описанный выше электролитический контакт также является химически инертным и создает слой обеднения в *n*-Si.

Спектры фоточувствительности (S_{ph}) измерялись в малосигнальном режиме при комнатной температуре, спектры фотолюминесценции (I_{PL}) — при температуре жидкого азота. Вольт-фарадные характеристики измерялись на частоте 1 МГц.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Диодные структуры на GaAs

О возникновении дефектов в GaAs в результате нанесения слоя Pd свидетельствовало появление в спектрах диодных структур дополнительной полосы примесной фоточувствительности при энергии фотонов $h\nu > 0.75$ эВ. Такая полоса возникала, если слой Pd наносился при температуре 100°C или после нанесения Pd при комнатной температуре производилась термообработка диодной структуры при температурах выше 100°C . Для получения хорошо выраженной возникающей вследствие нанесения Pd примесной полосы фоточувствительности в структурах производилась термообработка в вакууме при температуре $T_a = 220^\circ\text{C}$ в течение 15 мин или при $T_a = 300^\circ\text{C}$ в течение 5 мин.

На рис. 1 (кривая 1) показан исходный спектр фоточувствительности водородочувствительной структуры Pd/GaAs со слоем Pd, нанесенным при комнатной температуре на однородный слой GaAs. На поверхности GaAs перед нанесением Pd был выращен слой термического окисла толщиной ~ 3 нм. Практически такие же спектры с относительно низким уровнем примесной фоточувствительности были получены с Ni-, Au- и электролитическим контактом. После термообработки диодных структур с Pd- или Ni-контактом при $T_a = 220^\circ\text{C}$ появлялась полоса примесной фоточувствительности с красной границей в районе ~ 0.75 эВ (кривая 2). В диодных

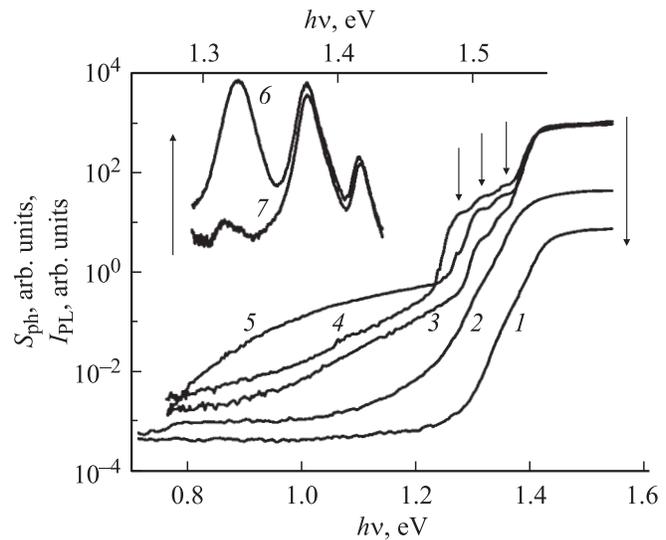


Рис. 1. Влияние нанесения слоя Pd на спектры фоточувствительности (1–5) и фотолюминесценции (6, 7) диодных структур Pd/GaAs. Структура с однородным слоем GaAs: 1 — после осаждения слоя Pd при комнатной температуре; 2 — после термообработки структуры при 220°C в течение 5 мин. Структура с квантовыми ямами: 4, 6 — после осаждения слоя Pd при комнатной температуре; 3 — после травливания Pd; 5, 7 — после термообработки структуры с Pd при 220°C в течение 5 мин.

структурах с золотым выпрямляющим контактом и на участках структуры, не покрытых металлом, с электролитическим контактом изменения спектра в результате термообработки не произошло.

На рис. 1 (кривая 4) показан также спектр фоточувствительности диодной структуры с тремя квантовыми ямами (края полос фоточувствительности от КЯ показаны стрелками) с Pd-контактом, нанесенным при комнатной температуре. Спектр ФЛ от КЯ этой структуры при 77 К показан кривой 6. После термообработки таких диодных структур при $T_a = 220^\circ\text{C}$ связанная с дефектами примесная фоточувствительность оказывается на 1–2 порядка больше, чем в структурах с однородным слоем GaAs (кривая 5), а фоточувствительность от первой КЯ значительно уменьшается (ср. кривые 4 и 5 на рис. 1). При этом фотолюминесценция от первой КЯ под Pd-электродом практически полностью гасится (кривая 7), а в более удаленных от контакта КЯ она существенно не изменяется.

После травливания Pd-контакта при измерении спектра с электролитическим контактом полоса наведенной примесной фоточувствительности в однородных слоях GaAs сохранялась, что указывает на образование дефектов на определенной глубине Δx_D в объеме GaAs. Она исчезала только после травливания слоя GaAs толщиной ~ 0.4 мкм (рис. 2, кривая 1). В диодных структурах с КЯ после травливания Pd-контакта эта полоса исчезала вместе с полосой фоточувствительности от первой КЯ (рис. 1, кривая 3), что указывает на травление не

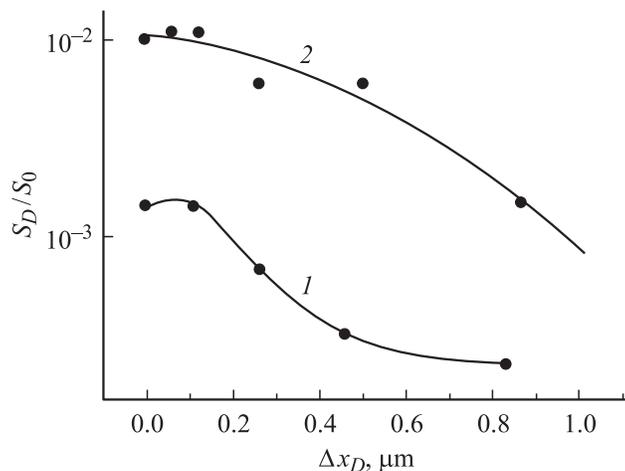


Рис. 2. Зависимость отношения примесной фоточувствительности (S_D) к собственной фоточувствительности (S_0) от толщины стравленного слоя полупроводника: 1 — диодная структура на однородном слое GaAs, 2 — диодная структура на Si. Температура осаждения Pd 100°C.

только Pd-контакта, но также покровного слоя и слоя первой КЯ. Полоса фоточувствительности от второй КЯ, расположенной на расстоянии 70 нм от контакта, еще заметна на кривой 3. Этот результат и данные фотoluminesцентной спектроскопии (кривые 6, 7 на рис. 1) означают, что протяженность дефектного слоя под Pd-контактом в диодных структурах с КЯ $\Delta x_D \approx d_c + L_{QW}$, где d_c — толщина покровного слоя (30 нм), L_{QW} — ширина КЯ (10 нм). Она примерно в 10 раз меньше, чем в однородном слое GaAs.

Дефекты в GaAs образуются в результате химического взаимодействия Pd с GaAs, которое происходит даже при комнатной температуре и приводит к образованию интерметаллических фаз PdGa разного состава, а также соединения PdAs₂ [4]. При повышенной температуре химические реакции происходят и при наличии тонкого слоя окисла на поверхности GaAs в результате диффузии атомов Ga и As через слой окисла. При этом на поверхности GaAs должны образовываться первичные простые дефекты: вакансии Ga (V_{Ga}) и As (V_{As}). Они диффундируют в объем GaAs, вступая в реакции между собой и с другими дефектами, в частности с атомами в междоузлиях Ga_i и As_i . В этих реакциях вакансии могут исчезать или образовывать сложные дефектные комплексы: дивакансии, антиструктурные дефекты и др. Уровень с энергией $E_C - 0.75$ эВ, определяющий красную границу фоточувствительности, связанной с дефектами, по-видимому, принадлежит хорошо известному собственному дефектному комплексу $EL2$, основой которого является антиструктурный дефект — атом As в подрешетке Ga (As_{Ga}) [5]. Анализ спектров наведенной примесной фоточувствительности в структурах с КЯ с использованием формулы Луковского [6] для коэффициента примесного поглощения вблизи края выявил

наличие и других уровней дефектов. В предположении, что фоточувствительность тонких дефектных слоев пропорциональна их коэффициенту поглощения, на рис. 3 построен спектр примесной фоточувствительности в спрямляющих координатах $S_{ph}^{2/3}(h\nu)^2 - h\nu$ (кривая 2). Кроме уровня $E_C - 0.75$ эВ выявляются еще два глубоких уровня с энергиями $E_C - 0.87$ эВ и $E_C - 0.96$ эВ. Упруго сжатый слой квантовой ямы InGaAs образует для вакансий V_{Ga} и V_{As} потенциальную яму и должен их геттерировать, что задерживает их миграцию в объем и приводит к накоплению вакансий и образованных ими комплексов в покровном слое и первой КЯ.

Используя КЯ как эталон оптического поглощения с коэффициентом поглощения $\beta_W \approx 0.01$, можно оценить коэффициент поглощения дефектного слоя β_D , приведенную к поверхностной и среднюю объемную концентрации дефектов в основной области их локализации (N_{sD} и N_D соответственно) из соотношений [3]

$$\beta_D = \sigma_D N_{sD} = \sigma_D N_D \Delta x_D = \beta_W S_D / S_W, \quad (1)$$

где S_D и S_W — относительные значения фоточувствительности в области поглощения дефектов и КЯ соответственно, σ_D — сечение захвата фотона дефектным центром. Анализ фотоэлектрических спектров структур (кривые 2 и 5 на рис. 1) показал, что при энергии фотонов 1.2 эВ, при которой в поглощение вносят вклад практически все дефекты, значения β_D и, следовательно, N_{sD} в структурах с КЯ примерно в 20 раз больше, чем в структурах без КЯ. Предполагается, что энергетический спектр дефектов не сильно различается. С учетом десятикратного различия значений Δx_D объемные концентрации дефектов для этих двух типов структур различаются более чем на 2 порядка. Если для оценки концентраций принять $\sigma_D = 10^{-16}$ см², то значения N_D составят соответственно $\sim 4 \cdot 10^{17}$ и $\sim 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

На рис. 4 показаны зависимости N_D от температуры термообработки диодных структур с КЯ и слоем анодного окисла толщиной $d_{ox} = 3$ нм, а также от

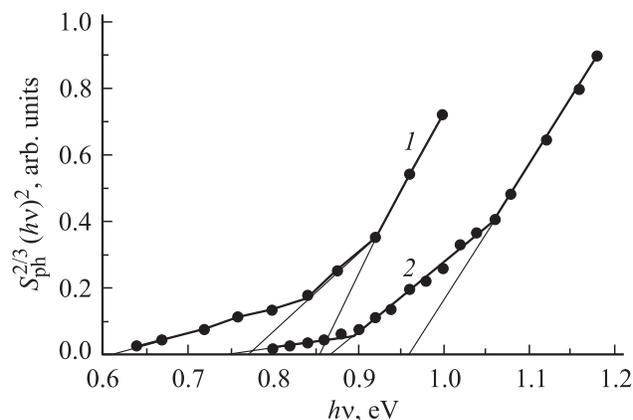


Рис. 3. Спектральная зависимость примесной фоточувствительности в спрямляющих координатах: 1 — диодная структура на Si, 2 — диодная структура на GaAs с КЯ.

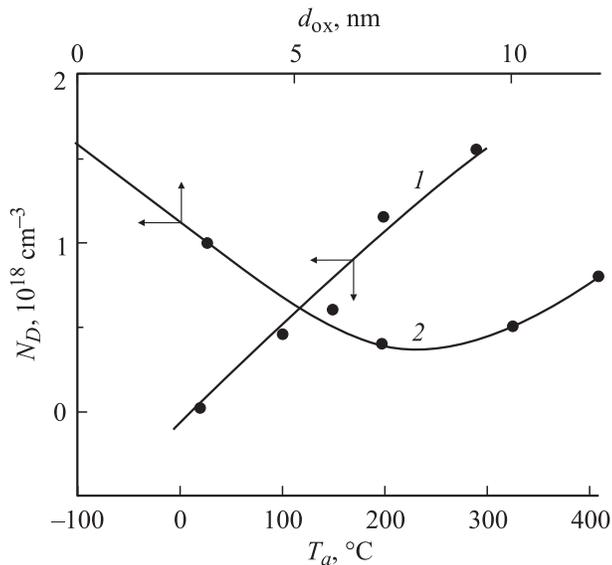


Рис. 4. Зависимость концентрации дефектов от температуры термообработки (1) и от толщины слоя анодного окисла (2) для диодной структуры на GaAs с КЯ.

толщины слоя окисла d_{ox} после термообработки при $T_a = 300^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. Сечение захвата фотона дефектными центрами принималось равным 10^{-16} см^2 , а $\Delta x_D = 40\text{ нм}$. Из рисунка (кривая 1) видно, что концентрация дефектов линейно растет при повышении температуры обработки до значения $\sim 1.5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. После термообработки при 300°C структуры полностью теряли чувствительность к водороду. При увеличении толщины анодного окисла (кривая 2) концентрация дефектов сначала уменьшалась из-за уменьшения скорости диффузии Ga и As через слой окисла, однако при толщинах $d_{ox} > 10\text{ нм}$ наблюдалось увеличение концентрации, связанное с дефектообразованием при анодном окислении [3].

О химической природе возникновения дефектов также свидетельствовали результаты исследования дефектообразования в GaAs под электродом из Pd, полученным осаждением из водного раствора PdCl_2 . При нанесении 1 М раствора PdCl_2 на поверхность GaAs наблюдалось осаждение Pd и появление такой же полосы примесной фоточувствительности, как после термического нанесения Pd. Однако дефекты в этом случае образовывались при комнатной температуре и распространялись в однородный слой GaAs не меньшую глубину (0.2 мкм).

3.2. Диодные структуры на Si

Как и в структурах Pd/GaAs, в структурах Pd/Si происходит образование дефектов в приконтактной области. На рис. 5 приведены спектры примесной фоточувствительности диодных структур с туннельно-тонким термическим окислом на Si с Pd и электролитическим контактами, измеренные при освещении через Si-подложку.

В структурах с электролитическим контактом примесная фоточувствительность была мала (кривая 1). Анализ полосы, появляющейся при нанесении Pd примесной фоточувствительности (кривая 2), выявил три уровня дефектов с энергиями 0.62, 0.77 и 0.85 эВ относительно дна зоны проводимости E_C (рис. 3, кривая 1). Генерация этих дефектов связана с известным явлением образования на границе Pd/Si силицида палладия [1]. При послойном стравливании Si под Pd-контактом примесная фоточувствительность исчезала после стравливания слоя толщиной $\Delta x_D \approx 1\text{ мкм}$ (рис. 2, кривая 2).

Измерения вольт-фарадных характеристик диодных структур Pd/Si показали, что зависимость $1/C^2$ (C — барьерная емкость) от напряжения обратного смещения V имеет два наклона. Наклон $C-V$ -характеристики при больших смещениях ($V > 1\text{ В}$) совпадает с наклоном характеристики диодных структур с электролитическим контактом и соответствует уровню легирования Si (10^{15} см^{-3}). Наклон при малых смещениях в структурах Pd/Si соответствовал меньшей концентрации электронов в приконтактной области Si шириной $\sim 1\text{ мкм}$, которая хорошо согласуется с эффективной глубиной проникновения дефектов, полученной из фотоэлектрических измерений при травлении. Уменьшение концентрации электронов свидетельствует о компенсирующем действии образующихся при нанесении Pd глубоких центров. Оценка необходимой для компенсации концентрации акцепторной примеси из измерений емкости дала значение $\sim 2 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$. Высота контактного барьера в Si в обоих типах диодных структур оказалась одинаковой ($\sim 0.6\text{ эВ}$).

Уровень $E_C - 0.85\text{ эВ}$ по его положению близок к донорному уровню дивакансии в Si ($E_V + 0.21\text{ эВ}$), а уровень $E_C - 0.77\text{ эВ}$ — к донорному уровню примеси Pd в Si ($E_V + 0.33\text{ эВ}$) [7]. Эти соответствия можно рас-

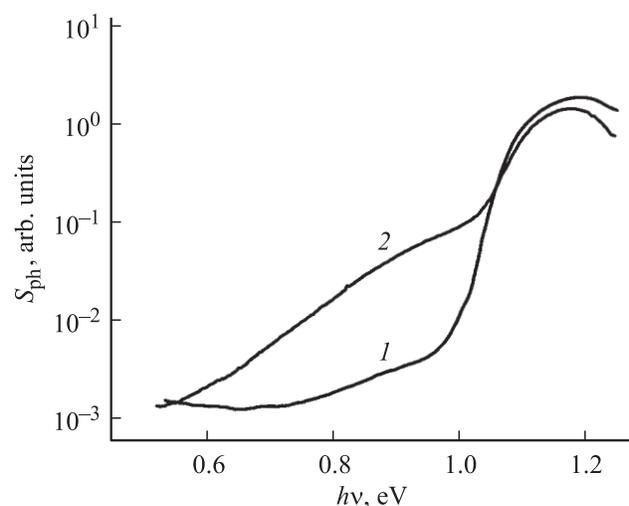


Рис. 5. Влияние нанесения слоя Pd на спектр фоточувствительности диодной структуры Pd/Si: 1 — структура с электролитическим контактом; 2 — структура с Pd-контактом, нанесенным при 100°C .

смагивать как свидетельство взаимной диффузии через окисел Si и Pd. Доминирующее акцепторное действие дефектов, возможно, связано с центром $E_C - 0.62$ эВ ($E_V + 0.48$ эВ), природа которого неизвестна, или с мелкими центрами, которые не выявляются в фотоэлектрических спектрах в исследованном спектральном диапазоне.

4. Заключение

Проведенными исследованиями показано, что сравнение спектральных зависимостей примесной фоточувствительности в диодных структурах с металлическим и электролитическим выпрямляющими контактами позволяет выявить образование дефектов в приконтактной области полупроводника в результате химического взаимодействия металла с полупроводником. Дефекты, создающие глубокие уровни, образуются при осаждении Pd на поверхность GaAs и Si. Определены энергетические уровни дефектов, оценены концентрация и глубина проникновения дефектов в полупроводник. При повышенной температуре ($\geq 100^\circ\text{C}$) дефекты проникают в однородный полупроводник на значительную глубину, ~ 0.5 мкм. При встраивании в приконтактной области GaAs напряженных слоев квантовых ям InGaAs глубина проникновения дефектов может быть уменьшена на порядок, так как дефекты практически не проникают дальше первой квантовой ямы. Однако при этом значительно увеличивается их концентрация в покровном слое.

Дефекты, образующиеся при осаждении на полупроводники химически активных металлов (Pd, Ni и др.), могут существенно влиять на свойства барьеров Шоттки, в частности изменять профили распределения концентрации носителей в приконтактной области и рекомбинационные свойства барьеров.

Авторы выражают благодарность Б.Н. Звонкову за выращивание структур для исследования.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-17178) и совместной программы Министерства образования РФ и CRDF US (BRHE Program, REC-001).

Список литературы

- [1] А.В. Евдокимов, М.Н. Мушурудли, А.В. Ржанов. Зарубеж. электрон. техн., № 2, 231 (1988).
- [2] И.А. Карпович, С.В. Тихов, Е.Л. Шоболов, Б.Н. Звонков. ФТП, **36**, 582 (2002).
- [3] И.А. Карпович, А.В. Аншон, Н.В. Байдусь, Л.М. Батукова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, С.М. Планкина. ФТП, **28**, 104 (1994).
- [4] Л.М. Красильникова, И.В. Ивонин, М.П. Якубеня, И.К. Максимова, Г.К. Арбузова. Изв. вузов. Физика, № 3, 60 (1989).

[5] Н.Г. Баграев. ЖЭТФ, **100**, 1378 (1991).

[6] G. Lucovsky. Sol. St. Commun., **3**, 299 (1965).

[7] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Наука, 1981).

Редактор Л.В. Шаронова

Defect formation in GaAs and Si at the Pd deposition on the surface

I.A. Karpovich, S.V. Tikhov, E.L. Shobolov,
I.A. Andryuschenko

University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The defect formation in a surface region of GaAs and Si under Pd deposition has been investigated by photoelectric spectroscopy on the semiconductor/metal and semiconductor/electrolyte contact barriers. It was shown that a defect layer with deep levels originating from a chemical interaction of Pd with a semiconductor at 100°C spreads up to ~ 0.4 and $1\ \mu\text{m}$ in GaAs and Si respectively. If one or several strained InGaAs quantum wells (QWs) are built in GaAs close to the surface defects do not penetrate beyond the first QW. This effect allows to decrease the defect layer depth, but the defect concentration increases essentially in this layer.