

Нитридная химическая пассивация поверхности GaAs (100): влияние на электрические характеристики поверхностно-барьерных структур Au/GaAs

© В.Л. Берковиц[¶], Т.В. Львова, В.П. Улин

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

(Получена 24 мая 2011 г. Принята к печати 1 июня 2011 г.)

Исследовалось влияние химической нитридации подложек GaAs в гидразин-сульфидном растворе на электрические характеристики поверхностно-барьерных структур Au/GaAs. При такой нитридации на поверхности GaAs формируется сплошная пассивирующая пленка нитрида галлия монослойной толщины, которая обеспечивает практически прямой контакт полупроводника с наносимым на него металлом. Структуры Au/GaAs, изготовленные на нитридизированных подложках, имеют коэффициенты идеальности, близкие к единице, и характеризуются также малым разбросом значений высоты потенциального барьера. Продолжительный прогрев таких структур при 350°C не меняет значений указанных параметров. Полученные результаты показывают, что нитридный монослой, формируемый на поверхности GaAs при обработке в гидразин-сульфидных растворах, эффективно препятствует миграции атомов через межфазную границу металл–полупроводник.

1. Введение

Поверхностно-барьерные структуры металл–полупроводник ($m-s$) являются важным функциональным элементом современных электронных приборов, таких как микроволновые полевые транзисторы, фототранзисторы, солнечные элементы и т.д. В силу этого обстоятельства структура и химические свойства интерфейса металл/полупроводник сильно влияют на рабочие характеристики подобных приборов. Совершенный интерфейс металл/полупроводник предполагает отсутствие включений посторонних неметаллических фаз, при этом поверхность полупроводникового кристалла должна оставаться атомарно-гладкой и химически инертной по отношению к нанесенному на нее металлу. Ясно, что для получения подобного интерфейса при формировании $m-s$ -структур необходимо: а) удалить окисный слой с поверхности полупроводника, не разрушая при этом химические связи в приповерхностном слое кристалла; б) фиксировать кристаллическую структуру поверхности полупроводника в процессе нанесения барьерного металла. Однако для полупроводников $A^{III}B^V$ и, в частности, для арсенида галлия, эти требования оказываются трудно выполнимыми главным образом потому, что применение устоявшихся процедур удаления окислов, таких как отжиг, ионное травление, неизбежно приводит к сильному нарушению стехиометрии и планарности поверхностных слоев GaAs [1–3]. Если же подготовка подложек GaAs ограничивается удалением нарушенных слоев в травящих растворах, то на поверхности подложки остается неоднородная по толщине и составу, термически неустойчивая окисная пленка. Наличие структурных и химических неоднородностей на формируемой границе раздела $m/GaAs$ обуславливает неоднородность распределения потенциала по площади

барьерного контакта [4–7]. По этой причине структуры $m-GaAs$, полученные вакуумным напылением, обычно характеризуются большим разбросом значений основных электрофизических параметров — эффективной высоты потенциального барьера Φ_B и коэффициента идеальности n . Очевидно, что создание $m-GaAs$ -структур с воспроизводимыми характеристиками затруднено из-за отсутствия адекватного способа химической стабилизации поверхности полупроводника перед нанесением металла.

В качестве способа подготовки поверхности подложки для формирования структур $m-GaAs$ может быть использована химическая пассивация. Пассивация предполагает формирование на поверхности полупроводникового кристалла сплошной адсорбционной пленки, обеспечивающей постоянство состава и сохранение кристаллической структуры его приповерхностных слоев на воздухе и в технологической среде. В случае $m-s$ -структур такая пленка должна быть туннельно-прозрачной и в то же время препятствовать химическому взаимодействию между полупроводником и металлом.

В качестве пассивирующих пленок для поверхности GaAs представляется целесообразным использовать тонкие, туннельно-прозрачные слои широкозонного и химически устойчивого нитрида галлия. Однако известные способы нитридации поверхностей GaAs, базирующиеся на обработке в азотной плазме или на термически стимулированном взаимодействии с аммиаком или гидразином, обеспечивают, как правило, получение лишь относительно толстых и сильно дефектных слоев нитрида [8–10]. Использование таких слоев позволяет заметно снизить токи утечки в барьерных $m/GaAs$ -структурах [11], но в то же время приводит к существенному увеличению значений коэффициента идеальности. Так, даже при толщине нитридного слоя $\sim 14 \text{ \AA}$ (5–6 монослоев) коэффициент идеальности для структур Au/GaAs

[¶] E-mail: vladimir.berkovits@mail.ioffe.ru

оказывается весьма далеким от единицы и составляет ~ 1.5 [12].

Как показано в [13], сплошная пленка нитрида галлия монослойной толщины может быть сформирована на поверхности GaAs с помощью обработки в растворе гидразин-гидрата ($N_2H_4 \cdot H_2O$), содержащем также малую (0.01 M) добавку сульфида натрия Na_2S . Данный компонент вводится с целью удаления с поверхности атомов мышьяка. Последовательность реакций, развивающихся на поверхности GaAs при контакте с раствором, включает удаление слоя естественного окисла, а затем и внешнего слоя атомов As кристалла. Последний процесс является результатом взаимодействия анионов SH^- с этими атомами [14]. Вслед за этим развивается диссоциативная адсорбция молекул гидразина, в результате которой атомы азота связываются с открывшимися атомами галлия и фиксируются в узлах решетки, занимаемых ранее атомами As. Важно, что процесс адсорбции молекул гидразина останавливается автоматически после формирования сплошного монослоя GaN. В результате обработки в гидразин-сульфидном растворе микрорельеф поверхности несколько сглаживается [15]. Сформированный монослой нитрида защищает поверхность GaAs от окисления в атмосферных условиях в течение нескольких месяцев и обеспечивает многократное увеличение интенсивности рекомбинационной фотолюминесценции в слабо легированном GaAs [16]. Обнаруженные факты свидетельствуют об эффективной пассивации поверхности GaAs.

В настоящей работе мы показываем, что химическая нитридная пассивация подложек GaAs в гидразин-сульфидных растворах позволяет формировать стабильные поверхностно-барьерные структуры Au/GaAs, обладающие близкими к идеальным характеристиками и малым разбросом значений электрофизических параметров.

2. Эксперимент

Для создания поверхностно-барьерных структур Au/GaAs использовались подложки *n*-GaAs с концентрацией электронов $1-2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, ориентированные в плоскости (100). На тыльной стороне подложек формировался омический контакт путем напыления слоя Au-Ge и последующего отжига в вакууме при температуре 450°C в течение 5 мин. На лицевой стороне фотолитографическим методом формировались квадратные площадки размером 2×2 мм. Подготовленные подложки разделялись далее на две группы. Для структур первой (референсной) группы обработка поверхности подложек перед напылением металла включала очистку от органических загрязнений и травление в стандартном серноокислотном травителе, после которого поверхность дополнительно обрабатывалась в течение нескольких секунд в 10% водном растворе HF. Для структур второй группы после перечисленных операций осуществля-

лась нитридная пассивация поверхности в гидразин-сульфидном растворе по методике, описанной в [12,13]. Известно, что нитридизованная поверхность GaAs покрыта аморфным физисорбированным слоем, содержащим компоненты раствора и продукты его химического взаимодействия с кристаллом [14]. Для удаления этого слоя поверхность подложки после нитридизации дополнительно промывалась в концентрированном растворе KOH. Барьерный слой Au толщиной порядка 30 нм наносился на подготовленные подложки термическим напылением в вакууме при температуре 100°C . Для определения электрофизических параметров и исследования их воспроизводимости производились измерения $I-V$ и $C-V$ -характеристик на 15 образцах, произвольно выбранных из каждой группы. Характеристики емкость-напряжение измерялись мостовым методом на малом (< 25 мВ) переменном сигнале. Частота измерительного сигнала составляла 465 кГц. Для исследования термической стабильности сформированные структуры подвергались 10-минутному отжигу в вакууме при температурах от 150 до 350°C , после чего $I-V$ и $C-V$ -характеристики измерялись снова. Измерения характеристик до и после отжига проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены прямые ветви $I-V$ -характеристик для структур обеих групп. Кривые 1 и 2 представляют собой две наиболее отличающиеся между собой характеристики, измеренные для структур первой (референсной) группы. В интервал между этими кривыми попадают прямые ветви $I-V$ -характеристик остальных образцов этой группы. Из этих данных ясно, что структуры первой группы характеризуются существенным разбросом значений электрофизических параметров. В то же время для структур, приготовленных на нитридизированных подложках, прямые ветви $I-V$ -характеристик практически совпадают и не выходят за пределы ширины линии кривой 3 на рис. 1.

Из измеренных $I-V$ -характеристик вычислялись значения коэффициента идеальности структур и высоты потенциального барьера. Протекание тока в поверхностно-барьерных структурах при имеющейся концентрации носителей заряда в подложках обусловлено главным образом термоэлектронной эмиссией, для которой зависимость тока I от напряжения смещения V имеет вид [17]:

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

где A^{**} — постоянная Ричардсона, равная для GaAs $8.16 A \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$, S — площадь диода, T — температура измерений (K), Φ_B — высота потенциального

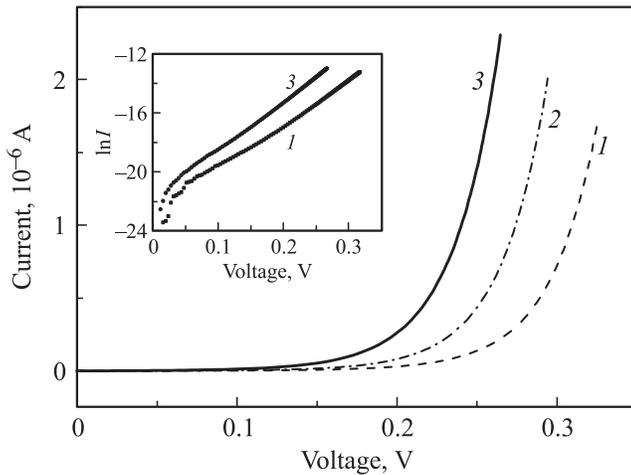


Рис. 1. Прямые ветви I - V -характеристик, измеренные для структур Au/GaAs, сформированных на окисленных подложках (первая группа образцов) (кривые 1, 2), на нитридированных подложках (3). На вставке показаны зависимости $\ln I(V)$, соответствующие кривым 1 и 3.

барьера, k — постоянная Больцмана, q — заряд электрона, n — коэффициент идеальности, I_s — ток насыщения. В соответствии с выражением (1) коэффициент идеальности n определялся из наклона зависимости $\ln I(V)$ прямой ветви I - V -характеристики. Зависимости $\ln I(V)$ приведены на вставке рис. 1. Ток насыщения I_s находится из линейной экстраполяции этих зависимостей к нулевому смещению, а высота потенциального барьера определялась по формуле

$$\Phi_B = (kT/q) \ln(A^{**} S T^2 / I_s). \quad (2)$$

Вычисления показывают, что у референсных структур величина коэффициента идеальности n варьируется в пределах 1.04–1.2. В то же время у структур, сформированных на нитридированных поверхностях GaAs, значения коэффициента идеальности n лежат в интервале 1.01–1.02. Наблюдаемое улучшение коэффициента идеальности, очевидно, связано с тем, что у структур, сформированных на нитридированных подложках, поверхности полупроводника и металла разделены лишь предельно тонким и химически однородным монослоем GaN. По этой же причине структуры, приготовленные на нитридированных подложках, обнаруживают заметно меньший разброс значений высоты потенциального барьера, которые лежат в интервале 0.85–0.87 эВ. В то же время у структур первой группы между металлом и полупроводником присутствует существенно более толстая окисная пленка, неоднородная по составу и толщине. Это ухудшает значения коэффициента идеальности и увеличивает разброс значений Φ_B , которые оказываются в интервале 0.83–0.89 эВ.

Значения высоты потенциального барьера у структур обеих групп определялись также из результатов измерений C - V -характеристик. Зависимость емкости от напря-

жения у m - s -структуры описывается выражением [17]:

$$C = [\epsilon_s \epsilon_0 S^2 q N_d / 2 (V_d - V - kT/q)]^{1/2}, \quad (3)$$

где ϵ_s — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, N_d — разность концентраций ионизованных доноров и акцепторов, V_d — диффузионный потенциал. Линейная экстраполяция зависимости $C^{-2}(V)$ на ось напряжений дает величину диффузионного потенциала V_d . Определенные величины диффузионного потенциала использовались для вычисления высоты потенциального барьера согласно выражению

$$\Phi'_B = V_d + \mu + kT/q, \quad (4)$$

где μ — разность энергий между уровнем Ферми и дном зоны проводимости в полупроводнике. При определении величины μ для каждой из исследованных структур Au/GaAs концентрация носителей заряда N_d определялась по тангенсу угла наклона зависимостей $C^{-2}(V)$. Это позволяло учесть возможный разброс концентраций электронов в пределах подложки.

На графике рис. 2 приводится сопоставление значений высоты потенциального барьера, определенных из I - V - и C - V -характеристик для структур обеих групп. Каждая структура характеризуется коэффициентом идеальности n , величина которого отложена по оси абсцисс, а также значениями Φ_B и Φ'_B , откладываемыми по оси ординат и представленными для референсной группы структур в виде заполненных и открытых кружков соответственно. Как видно, для таких структур значения Φ'_B всегда превышают величину Φ_B , к тому же

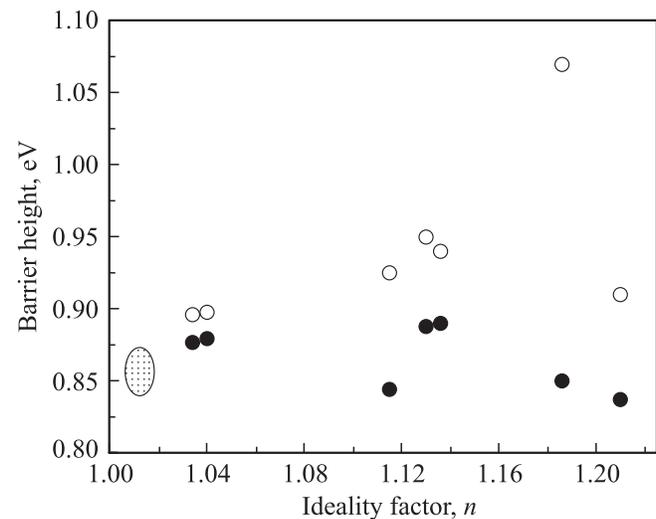


Рис. 2. Сопоставление значений высоты потенциального барьера, определенных из I - V - и C - V -характеристик. Для каждой структуры по оси абсцисс отложено значение коэффициента идеальности n . По оси ординат отложены соответствующие значения высот барьера Φ_B и Φ'_B , показанные соответственно заполненными и пустыми кружками для референсной группы структур. В заштрихованном овале находятся значения этих же параметров для структур, сформированных на нитридированных подложках.

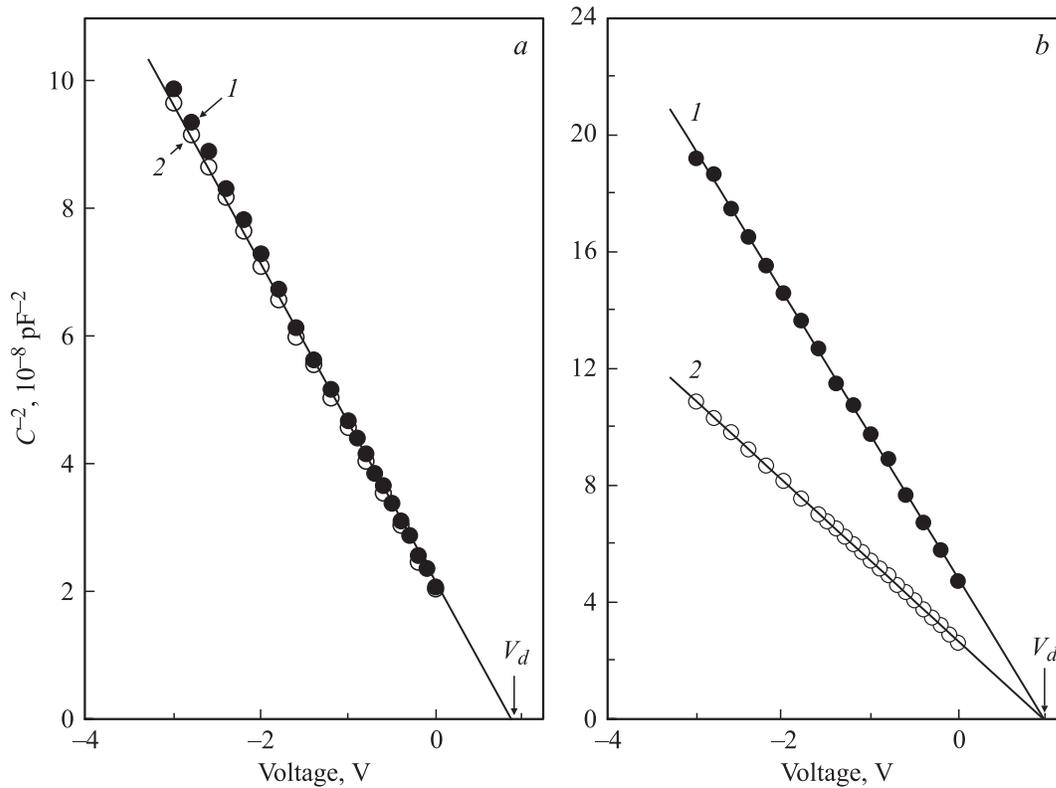


Рис. 3. Зависимости $C^{-2}(V)$ для структур Au/GaAs, сформированных на нитризованных подложках (а), окисленных подложках (b). Зависимость 1 — до отжига, 2 — после отжига при 350°C .

оба этих значения обнаруживают значительный разброс от образца к образцу. В то же время у структур, сформированных на нитризованных подложках, соответствующие значения Φ_B и Φ'_B на графике рис. 2 оказываются расположены внутри области небольшого заштрихованного овала. Это показывает, что такие структуры имеют малый разброс значений n , а значения Φ_B и Φ'_B оказываются очень близкими и также характеризуются малым разбросом. Полученные данные являются еще одним доказательством структурной однородности исследуемого интерфейса и минимизации вклада диэлектрической составляющей в формирование электрофизических свойств $m-s$ -перехода.

Мы обнаружили, что наличие нитридного слоя на поверхности подложки GaAs приводит к выраженному улучшению термостабильности характеристик барьерных структур Au/GaAs. На рис. 3, *a, b* приведены зависимости $C^{-2}(V)$, полученные для структур обеих групп до и после отжига при 350°C в течение 15 мин (прямые 1 и 2 соответственно). Видно (см. рис. 3, *a*), что у структуры с нитридным интерфейсом такой отжиг не вызывает изменений зависимости $C^{-2}(V)$ и прямые 1 и 2 практически совпадают. При этом $I-V$ -характеристика также не изменяется, т.е. отжиг при 350°C не меняет исходных значений Φ_B и n . Электрофизические параметры структур референсной группы сохраняют свои первоначальные значения лишь до температур

отжига $\sim 250^{\circ}\text{C}$, дальнейшее повышение температуры приводит к их существенному изменению. Так, в результате отжига при температуре 350°C угол наклона зависимости $C^{-2}(V)$ резко уменьшается (см. прямую 2 на рис. 3, *b*), что, очевидно, указывает на увеличение концентрации свободных носителей в приповерхностном слое GaAs. По той же причине у этих структур наблюдается значительное увеличение величины тока, как при прямом, так и при обратном смещении.

4. Заключение

Приведенные результаты показывают, что нитридная пассивация поверхности GaAs в гидразин-сульфидном растворе обеспечивает условия для создания практически прямого контакта металла с решеткой полупроводникового кристалла при формировании барьерной $m-s$ -структуры. Поэтому структуры Au/GaAs, приготовленные на нитризованных подложках, характеризуются величинами коэффициента идеальности n , близкими к единице, и малым разбросом значений высоты потенциального барьера.

Монослой нитрида галлия, формируемый на поверхности GaAs при обработке в гидразин-сульфидных растворах, препятствует как развитию диссоциативных процессов на интерфейсе Au/GaAs, так и миграции атомов через межфазную границу металл-полупроводник, что

обуславливает выраженное повышение термостабильности электрофизических параметров структур. Следует отметить, что миграция атомов через межфазную границу активно развивается, в частности, на контакте арсенида галлия с ферромагнитными металлами. Поэтому можно ожидать, что предложенная нитридная химическая пассивация окажется в особенности полезной при изготовлении барьерных структур на основе GaAs для элементов спинтроники [18].

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-00162) и программы президиума Академии наук „Квантовая физика конденсированных сред“ (грант № 10.11).

Список литературы

- [1] И.В. Седова, Т.В. Львова, В.П. Улин, С.В. Сорокин, Ф.И. Анкудинов, В.Л. Берковиц, С.В. Иванов, П.С. Копьев. ФТП, **36**, 59 (2002).
- [2] F. Capasso, G.F. Williams. J. Electrochem. Soc., **20**, 45 (1082).
- [3] Ю.А. Берашевич, А.Л. Данилюк, А.Н. Холод, В.Е. Борисенко. ФТП, **36**, 91 (2002).
- [4] R.T. Tung. Phys. Rev. B, **45**, 13 509 (1992)
- [5] C. Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe, R. Donaton, F. Cardon. J. Appl. Phys., **84**, 3226 (1998).
- [6] L. Kogut, K. Komvopoulos. J. Appl. Phys., **97**, 073 701 (2005).
- [7] T.C.G. Reusch, M. Wenderoth, L. Winking, N. Quaas, R.G. Ulbrich. Appl. Phys. Lett., **87**, 093 103 (2005).
- [8] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, E.A. Irene. Phys. Rev. B, **58**, 15 878 (1998).
- [9] A. Masuda, Y. Yonezawa, A. Morimoto, T. Shimizu. Jpn. J. Appl. Phys., **34**, pt I, 1075 (1995).
- [10] В.Г. Антипов, А.С. Зубрилов, А.В. Меркулов, С.А. Никишин, А.А. Ситникова, М.В. Степанов, С.И. Трошков, В.П. Улин, Н.Н. Фалеев. ФТП, **29**, 1812 (1995).
- [11] S.J. Pearton, E.E. Haller, A.G. Elliot. Appl. Phys. Lett., **44**, 684 (1984).
- [12] G. Bruno. Appl. Surf. Sci., **235**, 239 (2004).
- [13] V.L. Berkovits, V.P. Ulin, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, V. Capozzi. Appl. Phys. Lett., **80**, 3739 (2002).
- [14] V.L. Berkovits, V.P. Ulin, O.E. Tereshchenko, D. Paget, A.C. Rowe, P. Chiaradia, B.P. Doyle, S. Nannarone. J. Electrochem. Soc., **158**, D127 (2011).
- [15] Т.В. Львова, В.Л. Берковиц, М.С. Дунаевский, В.М. Лантратов, И.В. Макаренко, В.П. Улин. ФТП, **37**, 59 (2003).
- [16] V.L. Berkovits, D. Paget, A.N. Karpenko, V. P. Ulin, O.E. Tereshchenko. Appl. Phys. Lett., **90**, 022 105 (2007).
- [17] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [18] A. Filipe, H.-J. Drouhin, G. Lampel, Y. Lassailly, J. Nagle, J. Peretti, V. I. Safarov, A. Schuhl. Phys. Rev. Lett., **80**, 2425 (1998).

Редактор Л.В. Беляков

Nitride chemical passivation of GaAs (100) surface: effect on electrical characteristics of Au/GaAs barrier structures

V.L. Berkovits, T.V. Lvova, V.P. Ulin

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

Abstract Effect of chemical nitridation of GaAs substrates in hydrazine-sulfide solution on electrical characteristics of Au/GaAs Schottky structures was studied. As a result of the nitridation continuous, passivating film of gallium nitride of monolayer thickness forms on GaAs surface and provides nearly direct contact of the semiconductor and deposited metal. The Au/GaAs Schottky structures formed on the nitridized substrates have the ideality factors close to unity and also exhibit small spread of the barrier height values. A long-term annealing at 350°C does not change the values of these parameters. The obtained results indicate that the nitride monolayer formed on GaAs surface in hydrazine-sulfide solution effectively hinders a migration of metallic atoms into the semiconductor crystal.