

Е.Я. Швец, первый проректор, к.т.н., профессор,
Л.Б. Дмитриева, доцент, к.т.н.
В.С. Дмитриев, магистрант

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА И ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ СТРУКТУР ТИПА Ag-GaAs

Запорожская государственная инженерная академия

Наведено результати досліджень впливу хімічної обробки на якість контактів з бар'єром Шоттки Ag/n-GaAs

Приведены результаты исследований влияния химической обработки на качество контактов с барьерами Шоттки Ag/n-GaAs

Введение. Факт существования поверхности означает нарушение кристаллической решетки полупроводника, что приводит к возникновению энергетических состояний, называемых поверхностными состояниями и отсутствующих в объеме полупроводника. Вещества, адсорбированные на поверхности, изменяют эти состояния и могут вызвать образование новых уровней.

Анализ последних достижений. Обработка поверхностей полупроводниковых приборов производится посредством различных химических процессов в ходе их изготовления [1-12]. Хотя многие из этих процессов называют очисткой, в действительности они заключаются в образовании на поверхности пленок химических соединений, которые обеспечивают определенную плотность поверхностных состояний. Если изменение электрического поля на поверхности, возникающее в процессе работы прибора, и изменения во внешней среде не изменяют сколько-нибудь заметно характеристики прибора, то поверхность является пассивированной.

Источниками поверхностных состояний могут быть:

- обрыв периодического потенциала кристалла (уровни Тамма, их плотность 10^{15} см^{-3} [3], они заняты электронами наполовину);
- адсорбированные посторонние атомы, как доноры, так и акцепторы;
- ступеньки, дислокации, механические напряжения;
- распределение собственных атомов полупроводника в поверхностном слое, отличное от объемного;
- границы между однородно ориентированными доменами на поверхности.

Обычно в результате совместного действия этих источников плотность поверхностных состояний меньше таммовской.

При малой плотности поверхностных состояний волновые функции электронов, находящихся на них, перекрываются слабо, и их энергетические уровни лежат у краев зон. При этом уровень Ферми может свободно перемещаться по всей запрещенной зоне E_g . С увеличением плотности поверхностных состояний наступает некоторое критическое перекрытие волновых функций, после которого уровни примесных состояний смещаются к середине запрещенной зоны, где образуют узкую зону. У кристаллов с ковалентной связью уровень Ферми жестко

связан с зоной примесных состояний и для большой группы полупроводников (германий, кремний, антимонид индия, арсенид галлия и др.) находится на расстоянии $2/3 E_g$ от дна зоны проводимости. Однако для других полупроводников (фосфид индия, антимонид галлия, теллурид кадмия, селенид кадмия) уровень Ферми на поверхности имеет другое энергетическое положение. Это отличие связано с возмущением периодического потенциала кристалла, которое сильно проявляется в диагонально построенных полупроводниках, то есть таких, у которых один из атомов имеет значительно большую массу. Работа [12] свидетельствует о том, что высота барьера в контакте металлов с германием, кремнием и полупроводниками A_3B_5 не зависит от работы выхода металла, положения уровня Ферми в объеме полупроводника, обработки поверхности полупроводника. Однако результатам работы [12] противоречат данные работ [2,8-11].

Постановка задачи. Типичный процесс формирования границы раздела арсенида галлия с каким-либо материалом начинается с подготовки поверхности пластины, которая должна быть очищена от посторонних загрязнений в соответствии с требованиями, принятыми в технологии микроэлектроники. Иначе говоря, поверхность подвергается воздействию различных травителей и очищающих составов и, конечно, воздуха. Если нанести на чистую поверхность *GaAs* какой-нибудь материал, то свойства переходной области со стороны подложки должны соответствовать чистому арсениду галлия: уровень Ферми в арсениде галлия в области границы раздела должен находиться около середины запрещенной зоны.

Если при изготовлении контакта Шоттки осуществлять тщательный контроль всех процессов и наносить металл на хорошо очищенную поверхность в условиях высокого вакуума [2,8-11], то можно наблюдать изменение свойств контакта. Например, высота барьера в этих случаях сильнее зависит от способов подготовки поверхности.

Для травления арсенида галлия необходимо иметь удобный и эффективный травитель. Хотя химическому травлению *GaAs* посвящен ряд работ [1-3,7,8,11] вопросы кинетики и механизмов реакций в данных системах все еще нельзя считать решенными. Арсенид галлия отличается от металлов и элементарных полупроводников структурными особенностями, обусловленными наличием в нем двух типов атомов, поэтому кинетические закономерности и на стадии окисления, и на стадии растворения окисленных форм приобретают сложный характер.

Целью эксперимента явилось изучение влияния химической обработки *GaAs*-подложки на высоту барьера Шоттки *Ag/n-GaAs* (111).

Основная часть исследований. В реальных условиях для получения барьера Шоттки поверхность полупроводника подвергается химическому травлению непосредственно перед осаждением металла. В этих условиях неизбежно формирование приповерхностного оксидного слоя, и высота барьера определяется поверхностными состояниями.

Хотя от вида металла существенно зависит высота барьера, в основном, металл выбирают из соображений легкости осаждения, химической стойкости, удельного сопротивления и т.д. Наличие загрязнений на подложке оказывает существенное влияние, как на адгезию, так и на электрофизические свойства пленок. Даже незначительное загрязнение может полностью изменить условия роста пленок. Адгезия пленки в очень сильной степени зависит от наличия

оксидного слоя, который может возникнуть в процессе осаждения между пленкой и подложкой, так как на его образование сильное влияние оказывает состав остаточных газов в рабочем объеме установки и в особенности наличие паров воды.

При изготовлении элемента обычно используют поверхностную обработку полупроводника, пассивирование и технику соединения металла с полупроводником. При обработке арсенида галлия нельзя применять концентрированные кислоты, удаление маслянистых загрязнений с поверхности *GaAs*-подложки необходимо осуществлять в органических растворителях.

Для исследования влияния химической обработки *GaAs*-подложки на высоту барьера Шоттки *Ag/n-GaAs* (111) использовали пластины арсенида галлия *n*-типа с подвижностью более $5000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ толщиной несколько микрометров. Концентрация носителей заряда в эпитаксиальном слое $n_{э,с}$ для одной партии пластин составляла $(1,5 \dots 9,0) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, для другой – $(2,0 \dots 8,0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

В установку для термического испарения ВУП-2К помещали пластины арсенида галлия, обработанные четырьмя способами:

- обезжиривание в парах трихлорэтилена, травление в смеси $5\text{H}_3\text{PO}_4 : 1\text{HF} : 1\text{HNO}_3$ в течение 2 с, промывка в холодном буферном травителе: 70 мл 49 % HF , 150 г NH_4F и 250 мл деионизованной воды;
- обезжиривание в смеси толуола и метилового спирта (1:2), обработка в травителе $3\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$ в течение 3...5 с, выдержка в винной кислоте в течение 20 мин и промывка в этиловом спирте;
- обезжиривание в смеси толуола и метилового спирта (1:2), обработка в бромистом метаноле ($\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$) в течение 3...5 с и промывка в этиловом спирте;
- обезжиривание в смеси толуола и метилового спирта (1:2), термическая очистка в установке ВУП-2К при температуре 823 К в течение 5 мин.

Чистоту поверхности контролировали двумя методами. По первому методу пары воды из небольшого отверстия попадают на испытываемую поверхность пластины и конденсируются на ней. Если на поверхности гидрофобных материалов нет, образовавшиеся капельки будут смачивать ее и растекаться, образуя тонкую непрерывную пленку воды. Качество обработки поверхности полупроводника контролировали также при помощи низковольтного растрового микроскопа РЭМН-2 в режиме вторичных электронов.

Было установлено, что качество обработки подложки оказывает существенное влияние на адгезию напыленного слоя, его сплошность и структурное совершенство. Структуру поверхности исследуемых выпрямляющих контактов изучали при увеличении $\times 1000 \dots 2000$. Структура напыленной пленки серебра при таких увеличениях не разрешается, она достаточно мелкозернистая, равномерная и отличается от структуры подложки только по цвету. Напыленные пленки серебра, как правило, повторяют структуру подложки. И если в структуре арсенида галлия при химической обработке выявляются дефекты, то видоизмененные они наблюдаются и на контактных площадках, покрытых слоем серебра. Такие контакты имеют плохие электрофизические свойства и поэтому их исключали из дальнейших исследований.

Напыление серебра производили на подложки, нагретые до температуры 373 К при остаточном давлении $2,66 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$. Отжиг структуры осуществляли при температуре 823 К в течение 10 мин.

Результаты исследований зависимости высоты барьера Шоттки $Ag/n-GaAs$ (111), полученного термическим испарением, от способа обработки поверхности полупроводниковой подложки представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Зависимость высоты барьера Шоттки $Ag/n-GaAs$ (111), полученного термическим испарением, от параметров подложки при различных способах обработки поверхности (режим отжига контакта 823 К, 10 мин)

Параметры исходного материала	Высота барьера Шоттки $Ag/n-GaAs$ (111), В			
	Травление			Термическая очистка 823 К - 5 мин
	$3H_2SO_4$ - $1H_2O_2$ - $1H_2O$	Br_2 - CH_3OH	$3H_3PO_4$ - $1HF$ - $1HNO_3$	
$n-n^+ GaAs$ (111) эпитаксиальный монокристаллический $n_{э.с.} = (1,5...9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ $m > 5200 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	0,87	0,85	0,80	0,78
$n-n^+ GaAs$ (111) эпитаксиальный монокристаллический $n_{э.с.} = (2...8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ $m > 5200 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	0,98	0,96	0,87	0,8

Обсуждение полученных результатов. Значения высоты барьера, близкие к идеальным ($\phi_{Bn} = 1,01 \text{ В}$), имеют контакты в случае обработки подложки в серноокислом травителе с последующей выдержкой в винной кислоте.

Ковалентный характер связи в арсениде галлия обуславливает необходимость присутствия в травителе окислителя, к которому в большинстве случаев добавляется комплексообразователь, способствующий очистке поверхности от ионов металла. В результате взаимодействия арсенида галлия с перекисью водорода образуются оксиды мышьяка и галлия, которые удаляются при взаимодействии с кислотой.

Есть основание предполагать, что такая обработка дает возможность добиться наибольшей плотности поверхностных состояний и напыляемый материал образует барьер Шоттки, высота которого ϕ_{Bn} колеблется в пределах 0,87...0,95 В.

Результаты проведенных экспериментов (табл. 1) показывают, что барьеры Шоттки, изготовленные на арсениде галлия с концентрацией доноров $n_{э.с.} = (2...8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, имеют высоту барьера больше, чем выпрямляющие контакты, полученные на арсениде галлия с концентрацией носителей $n_{э.с.} = (1,5...9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, независимо от способа его обработки.

Закключение. Для изготовления качественных барьеров Шоттки ($\phi_{Bn} = 0,95 \text{ В}$) рекомендуется обезжирить пластины $GaAs$ в смеси толуола и метилового спирта (1:2).

Значения высоты барьера, близкие к идеальным, имеют контакты, подложка для которых была обработана в серноокислом травителе с последующей выдержкой в винной кислоте.

Независимо от режима термообработки $GaAs$ -подложки значения высоты барьера Шоттки ϕ_{Bn} выше у контактов $Ag/n-GaAs$ (111), изготовленных на подложках с концентрацией носителей в эпитаксиальном слое $n_{э.с.} = (2...8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$,

в сравнении с контактами, выполненными на *GaAs*-подложках с $n_{э.с.} = (1,5...9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Качество обработки подложки оказывает существенное влияние на адгезию напыленного слоя, его сплошность и структурное совершенство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шур, М. Современные приборы на основе арсенида галлия [Текст] / М. Шур. – М. : Мир, 1991. – 632 с. – Библиогр. : с. 626. – ISBN 5-03-001459-4.
2. Маркин, Б. В. Влияние химической обработки на состав поверхности GaAs [Текст] / Б. В. Маркин, В. В. Чикун // Электронная техника. – Сер. 1. – 1990. – Вып. 4. – С. 17-19.
3. Калашников, А. В. Исследование причин деградации арсенидо-галлиевых диодов Шоттки методом фотолюминесценции [Текст] / А. В. Калашников // Электронная техника. – Сер. 2. – 1989. – Вып. 5(202). – С. 27-29.
4. Электрически активные дефекты монокристаллического арсенида галлия, вызванные обработкой [Текст] / П. Н. Петров, Н. А. Калашникова, О. Д. Жукова, Ю. Н. Ермилов // Электронная техника. – Сер. 1. – 1989. – Вып. 6(420). – С. 54-57.
5. Баранцева, О. Д. Металлические контакты для барьеров Шоттки [Текст] / О. Д. Баранцева, Л. Б. Дмитриева // Повышение эффективности технологии качества продукции цветной металлургии : тез. докл. науч.-техн. конф. – Красноярск, 1984. – С. 110-111.
6. Баранцева, О. Д. Повышение качества диодов Шоттки для СВЧ элементов [Текст] / О. Д. Баранцева, Л. Б. Дмитриева // Диэлектрики и полупроводники. – Киев, 1983. – Вып. 24. – С. 83-85.
7. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов [Текст] / С. Зи. – 2-е изд. – М. : Мир, 1984. – 456 с. – Библиогр. : с. 450-453.
8. Дмитриева, Л. Б. Влияние тонких технологических факторов на качество барьеров Шоттки [Текст] / Л. Б. Дмитриева // Тез. докл. 1-ой Всесоюз. науч.-техн. конф. по интегральной электронике СВЧ. – Новгород, 1982. – Т. 2. – С. 85.
9. Баранский, П. И. Полупроводниковая электроника [Текст] : справочник / П. И. Баранский, В. П. Клочков, И. В. Потыкевич. – Киев : Наукова думка, 1975. – 706 с. – Библиография в конце разделов.
10. Милнс, А. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник [Текст] / А. Милнс, Д. Фойхт. – М. : Мир, 1975. – 432 с. – Библиогр. : с. 342-352.
11. Шиммель, Г. Методика электронной микроскопии [Текст] / Г. Шиммель. – М. : Мир, 1972. – 300 с. – Библиогр. : с. 285-292.
12. Воземилова, Л. Н. Травление GaAs в смесях азотной кислоты с другими неорганическими кислотами [Текст] / Л. Н. Воземилова, Н. М. Ступина // Арсенид галлия. – Томск : ТПИ 1970. – Вып. 3. – С. 12-15.

Стаття надійшла до редакції 02.03.2012

р.

Рецензент, проф. В.М. Михайлін