

# Влияние ультразвуковой обработки на деформационные эффекты и структуру локальных центров в подложке и приконтактных областях структур $M/n-n^+-GaAs$ ( $M = Pt, Cr, W$ )

© И.Б. Ермолович, В.В. Миленин, Р.В. Конакова, Л.Н. Применко, И.В. Прокопенко, В.Л. Громашевский

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
252650 Киев, Украина

(Получена 15 августа 1994 г. Принята к печати 1 июля 1996 г.)

Изучено влияние ультразвуковой обработки на физико-химические, структурные и электрофизические свойства структур  $Pt, Cr, W/n-n^+-GaAs$ . Показано, что ультразвуковая обработка приводит к пространственной и химической упорядоченности приконтактной области  $GaAs$ , что обуславливает уменьшение обратных токов диодных структур с барьером Шоттки. Обсуждается возможный механизм воздействия ультразвуковой обработки на структурную и химическую перестройку в контакте  $M/n-n^+-GaAs$ .

## 1. Введение

Электрофизические параметры контактов металл–полупроводник (МП) и их стабильность зависят от особенностей физико-химического состояния границы раздела. Изменения микроскопических связей между атомами на границе раздела приводят к резкому изменению электронных свойств макроскопического перехода МП, его эксплуатационных характеристик, надежности и долговечности. Контролируемые воздействия на дефектную структуру полупроводника в приконтактной области могут позволить изменять взаимодиффузию контактирующих материалов, характер межфазных реакций, т.е. целенаправленно формировать границу раздела. К настоящему времени имеются данные об эффективности влияния ультразвуковой обработки (УЗО) на микродефектную структуру полупроводников: процессы диффузии и ассоциации точечных дефектов, диссоциации комплексных центров и др. [1–4], которые могут существенно влиять на формирование и параметры барьеров Шоттки.

В работе изучено влияние УЗО на физико-химические свойства технически важных гетероструктур  $M/n-n^+-GaAs$ , формируемых металлами с разной химической активностью ( $Pt, Cr, W$ ).

## 2. Образцы и методика эксперимента

Структуры МП изготавливались электронно-лучевым испарением  $Pt, Cr$  и  $W$  в вакууме  $10^{-4}$  Па на подложку  $n-n^+-GaAs$  с ориентацией поверхности (100), нагретую до температуры 200, 180 и  $260^\circ C$  соответственно. Толщины слоев металлизации не превышали 800 Å. Изготовленные структуры подвергались УЗО в продольном импульсном режиме с частотой 0.2–14 МГц и мощностью на передающем преобразователе 6 Вт/см<sup>2</sup>. Длительность обработки — 1 ч.

Анализ физико-химического состояния гетероструктур осуществлялся с использованием следующих методик. Деформационные эффекты в системах  $M/n-n^+-GaAs$  изучались рентгенодифракционным методом [5]. Контроль однородности изгиба системы проводился на

основе измерений пиковых интенсивностей брэгговских отражений и величин радиусов кривизны, измеренных в промежуточных точках трансляции образца. При этом полагали, что для вогнутой поверхности радиус кривизны  $R > 0$ , для выпуклой —  $R < 0$ .

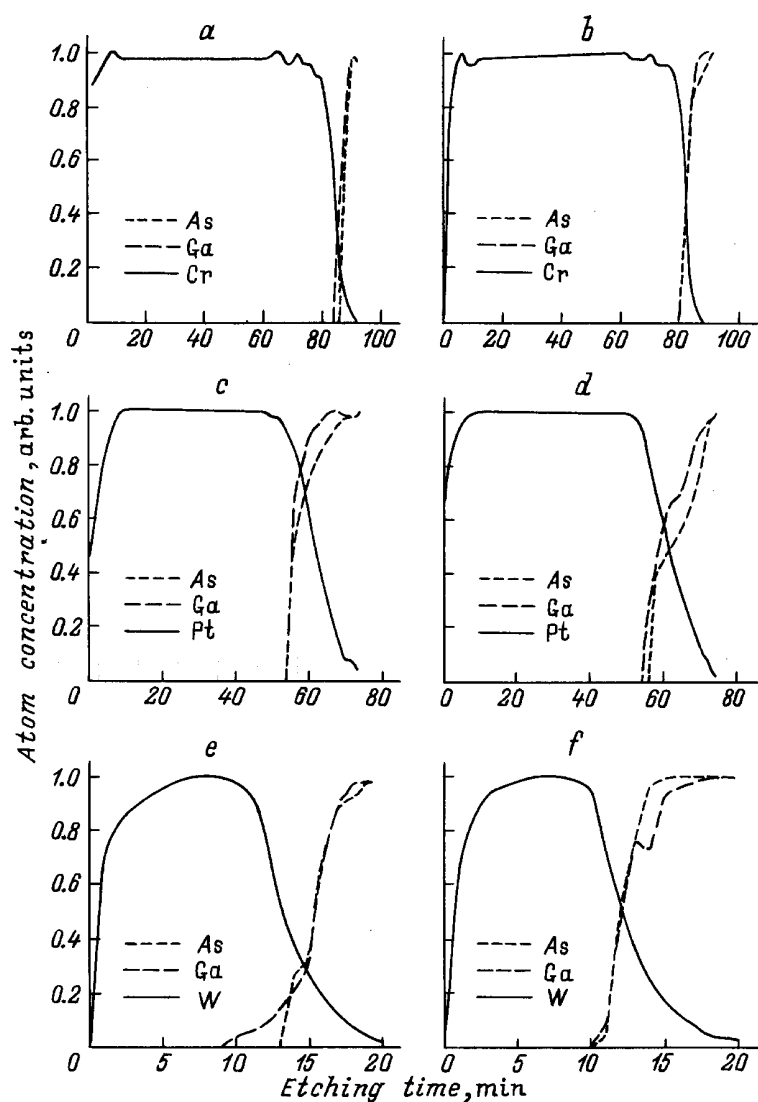
Спектр локальных состояний в запрещенной зоне подложки и вблизи гетерограницы структур определялся по спектрам фотолюминесценции (ФЛ), измеренным со стороны подложки и металла соответственно. Люминесценция регистрировалась в спектральной области 0.54–2.0 эВ при 77 К. Возбуждение велось светом лампы накаливания ПЖ-100 с  $h\nu > 2.0$  эВ (коэффициент поглощения  $10^5$  см<sup>-1</sup> [6]. Приемником ФЛ служило  $PbS$ -фотосопротивление. При измерениях ФЛ со стороны металла интенсивность ФЛ была примерно в 10 раз слабее, чем при измерениях со стороны подложки, так как слой металла служил нейтральным ослабителем для света и возбуждения, и люминесценции.

Данные о пространственном распределении компонентов контактов металл– $GaAs$  в направлении нормали к их поверхности определялись с помощью оже-спектроскопии при послойном травлении образцов ионами  $Ar$  с энергией 1 кэВ. Оже-спектры измерялись в дифференцированном режиме в области ЛММ-переходов  $Cr, Ga, As$  и  $MNN$ -переходов  $Pt$  и  $W$ . Режим записи спектров: разрешение анализаторов 0.6 %, энергия первичного пучка электронов  $E = 3$  кэВ, амплитуда модуляции 5 В.

Атомные концентрации электронов рассчитывались по методу коэффициентов элементной чувствительности [7], используя наиболее интенсивные линии в оже-спектрах.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены нормированные профили распределения элементов на межфазных границах  $M/n-n^+-GaAs$ , отражающие изменения их химического состава до и после УЗО.



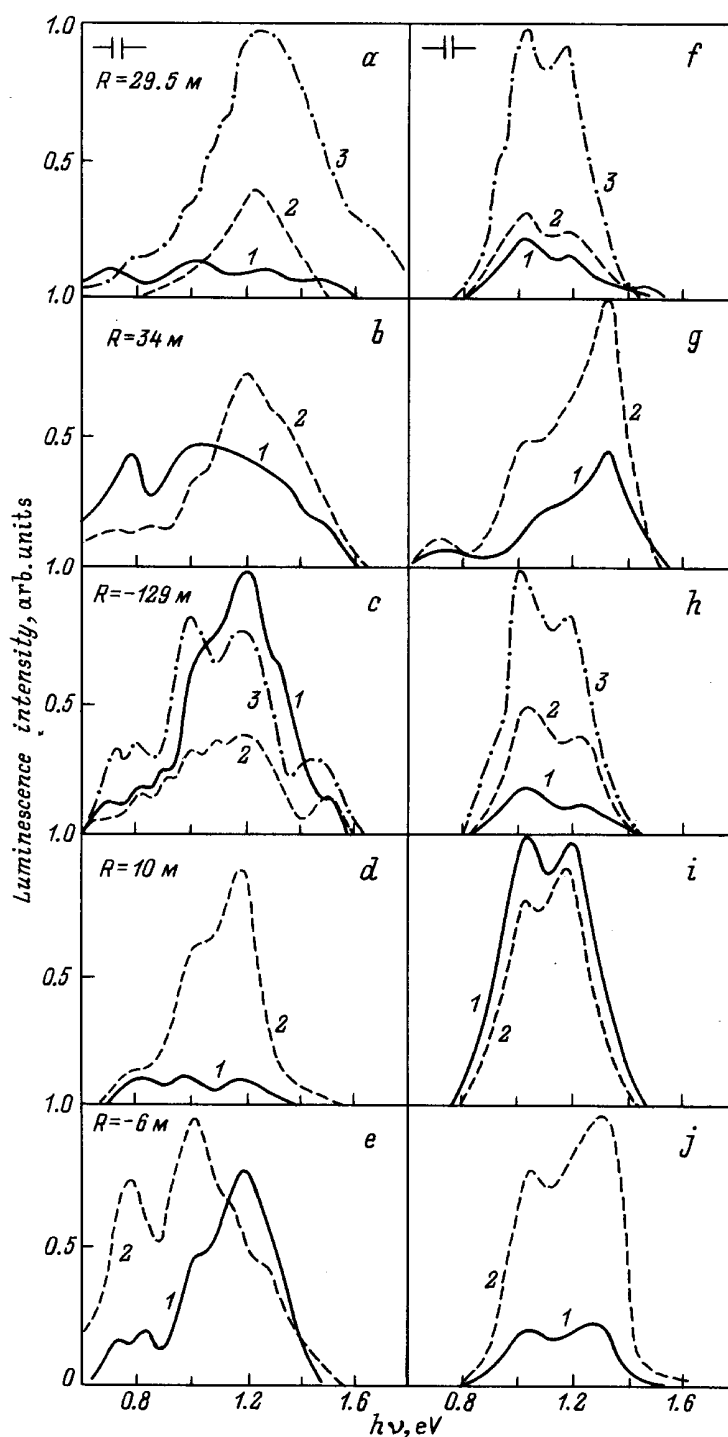
**Рис. 1.** Нормированное распределение по глубине компонентов контактов до (*a, c, e*) и после УЗО (*b, d, f*). *a, b* — Cr/GaAs; *c, d* — Pt/GaAs; *e, f* — W/GaAs.

Видно, что основным процессом, происходящим на границе раздела при выбранных условиях приготовления структур, является взаимная диффузия компонентов контакта, приводящая к нарушению стехиометрического состава в приповерхностном слое полупроводника. Отсутствуют четко выраженные эффекты, связанные с химическими взаимодействиями между металлами и GaAs, даже в наиболее благоприятных условиях — при напылении Pt, которые характеризуются высокой химической активностью [8].

УЗО не оказывает заметного влияния на глубину проникновения атомов металла в GaAs, а также на изменение стехиометрического соотношения компонентов в приповерхностной области полупроводника. Наблюдаемые особенности в распределениях Ga и As в контактах с Pt и W скорее всего обусловлены артефактами травления, особенно сильно выраженными на "хвостах" профилей [9].

Таким образом, УЗО при использованных режимах не влияет на перераспределение атомных компонентов в исследованных контактных парах, степень же размытия границы раздела определяется химической активностью металла и исходными условиями приготовления структуры: наибольшая — в случае Pt и значительно меньшая для Cr и W. Для двух последних металлизаций более ярко выражена нестехиометричность диффузии компонентов полупроводника, связанная с большей глубиной проникновения Ga в слои металлов. Наблюдаемые взаимодействия на границе раздела контактов МП должны приводить к изменениям в структуре и эволюции приграничных состояний в GaAs.

На рис. 2 представлены типичные спектры ФЛ исследованных структур до и после УЗО, измеренные со стороны металлизированного слоя (рис. 2, *a–e*) и со стороны подложек (рис. 2, *f–j*). В спектрах ФЛ подложек наблюдаются широкие перекрывающиеся полосы



**Рис. 2.** Спектры люминесценции при 77 К структур  $M/n-n^+-\text{GaAs}$ .  $M = \text{Pt}$  ( $a, b, c, f, g, h$ );  $M = \text{Cr}$  ( $d, i$ );  $M = \text{W}$  ( $e, j$ ) со стороны металла —  $a-e$ ; подложки —  $f-j$ . 1 — исходные, 2 и 3 — после УЗО-1 и УЗО-2 соответственно.

с  $h\nu_{\text{max}} = 0.78, 1.02, 1.20$  и  $1.33$  эВ при различном соотношении их интенсивностей в разных образцах. В спектрах ФЛ, снятых со стороны металлизированных слоев исходных структур (рис. 2,  $a-e$ ), содержится большее число полос, чем со стороны подложки, которые плохо разрешаются. Это свидетельствует о большей дефектности приконтактных областей по сравнению с

объемом. Отметим, что вид энергетического спектра ФЛ контактов близок по своей структуре к спектрам ФЛ эпитаксиальных слоев GaAs [10]. Металлизация приводит к его трансформации, однако установить корреляцию изменений с природой напыляемого металла не удастся. В результате УЗО происходит усиление интенсивности ФЛ в целом как подложек, так и приконтактных

Радиусы кривизны ( $R$ ) и величины деформаций ( $\varepsilon$ ) контактов до и после УЗО

Тип КМП	До УЗО		После УЗО	
	$R, \text{м}$	$\varepsilon$	$R, \text{м}$	$\varepsilon$
Pt/GaAs				
1	29.5	$5 \cdot 10^{-6}$	34	$4.4 \cdot 10^{-6}$
2	29.5	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—
3	10.2	$1.4 \cdot 10^{-5}$	—	—
4	34	$4.4 \cdot 10^{-6}$	29.5	$5 \cdot 10^{-6}$
5	23	$6.5 \cdot 10^{-6}$	—	—
6	25.8	$5.8 \cdot 10^{-6}$	—	—
7	29.5	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—
8	−129	$1.2 \cdot 10^{-6}$	−129	$1.2 \cdot 10^{-6}$
9	$\infty$	—	$\infty$	—
10	18.8	$8 \cdot 10^{-6}$	—	—
11	22.9	$6.5 \cdot 10^{-6}$	22.9	$6.5 \cdot 10^{-6}$
W/GaAs				
1'	−6.9	$2.2 \cdot 10^{-5}$	−6.6	$2.35 \cdot 10^{-5}$
2'	−6.5	$2.3 \cdot 10^{-5}$	—	—
3'	−6.0	$2.5 \cdot 10^{-5}$	—	—
Cr/GaAs				
1''	10.0	$1.94 \cdot 10^{-5}$	—	—

областей, сужение и перераспределение интенсивностей полос, особенно проявляющихся в спектрах ФЛ, снятых со стороны металлизированных слоев. Это означает, что ультразвуковая волна существенно ослабляет канал безызлучательной рекомбинации, гомогенизирует структуру за счет большого упорядочения пространственной локализации в решетке дефектов и примесей, а также изменяет спектр локальных состояний, наиболее эффективно — в приконтактной области.

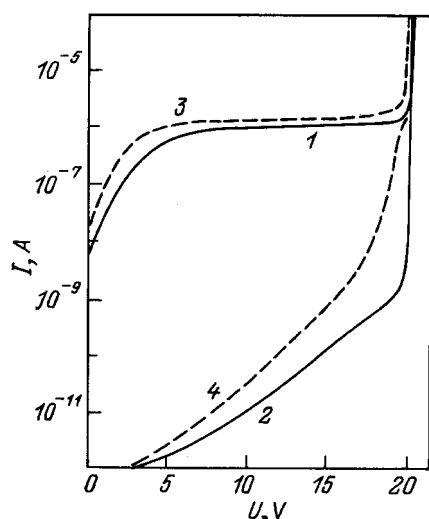
Хотя в настоящее время не существует единой точки зрения на микроструктуру центров, ответственных за наблюдаемые излучательные переходы, полагают, что центры свечения являются комплексными, и общим элементом, входящим в состав этих комплексов, являются вакансии [6]. С другой стороны, вид спектров ФЛ эпитаксиальных структур, подвергнутых умеренным деформациям [11], хорошо коррелирует с данными настоящей работы: отсутствующая или слабая краевая полоса и достаточно интенсивные длинноволновые полосы ФЛ. Все это указывает на необходимость учета деформационных эффектов, имеющих место при образовании контакта [5] в перестройке локальных центров в приконтактных слоях полупроводника, в том числе и при УЗО.

В таблице приведены значения радиусов кривизны  $R$  структур, спектры ФЛ которых представлены на рис. 2. Как следует из этих данных, в случае Pt при стандартных условиях металлизации даже для одной и той же толщины пленки механические напряжения изменяются от образца к образцу: наряду с отсутствием

или компенсации напряжения в контакте металл/GaAs ( $R=0$ ) в большинстве случаев имеет место напряжение растяжения в полупроводнике ( $R > 0$ ) с величинами деформаций в диапазоне  $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-6} - 1.4 \cdot 10^{-5}$ , а также напряжение сжатия ( $R < 0$ ) с  $\varepsilon = 1.2 \cdot 10^{-6}$ . Образцы с вольфрамовой металлизацией имеют знак деформаций  $R < 0$ , а для образцов, полученных при напылении Cr,  $R > 0$ .

УЗО не оказывает заметного влияния на деформационные параметры структур, т. е. возникновение и распространение упругих волн не приводит к таким изменениям в плотности структурных дефектов кристалла, чтобы их можно было зафиксировать по уровню остаточных деформаций. Однако фиксируются четкие изменения в структуре спектров ФЛ, коррелирующих со знаком кривизны исследованных структур. При сжимающих напряжениях (рис. 2, *с, е*) преимущественной по интенсивности становится полоса 1.02 эВ, при растягивающих — полоса 1.2 эВ (рис. 2, *а, б, д*).

В соответствии с [12] наличие внешних напряжений приводит к изменению химического потенциала вакансий по сравнению с соответствующей величиной в недеформированных кристаллах, следствием чего является возникновение их направленных диффузионных потоков. При сжимающих напряжениях реализуется состояние пересыщения по вакансиям. Это пересыщение релаксирует во времени к новому равновесию системы за счет стока вакансий на свободную поверхность, дислокации или за счет образования комплексов и кластеров точечных дефектов. Картина изменяется на противоположную при растяжении кристалла: комплексы или кластеры точечных дефектов, включающие вакансии, распадаются на точечные составляющие. Степень пересыщения или недонасыщения вакансиями зависит от концентрации легирующих и фоновых примесей, которые могут принимать участие в формировании примесно-вакансионных комплексов — центров излучательной и безызлучательной рекомбинации. Действительно, получено, что сжимающие напряжения способствуют возникновению комплексных центров свечения полосы 1.02 эВ — донорно-акцепторных пар типа  $(V_{\text{Ga}}-D)$  [13–15]. В то же время преимущественными центрами свечения при растягивающих напряжениях являются изолированные акцепторы  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  (полоса 1.02 эВ) [16]. На присутствие фоновой примеси Cu в исследованных образцах указывает наличие полосы с  $h\nu_{\text{max}} = 1.33$  эВ, которую связывают с комплексами  $(V_{\text{As}}\text{Cu}_{\text{Ga}}V_{\text{As}})$  [17]. При низких (комнатных) температурах процессы ассоциации дефектов в комплексные центры и диссоциации комплексных центров замедлены вследствие чрезвычайно низкого коэффициента диффузии вакансий ( $\sim 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/с [18]), т. е. потоки вакансий практически отсутствуют. Под действием ультразвуковой волны происходит стимулированная диффузия вакансий, а также примесей, в том числе из металлизированного слоя, поскольку энергия активации диффузии понижается:  $E = E_0 - \sigma_{\text{Ul}}V$ , где  $E_0$  — равновесная энергия активации диффузии,  $\sigma_{\text{Ul}}$  — ультразвуковое напряжение,



**Рис. 3.** Обратные вольт-амперные характеристики диодов Pt/ $n^+$ -GaAs до (1) и после УЗО (2). Обратные вольт-амперные характеристики диодов Cr/ $n^+$ -GaAs до (3) и после УЗО (4).

$V$  — активационный объем, и процесс комплексообразования (диссоциации, в зависимости от знака деформации контакта металл/GaAs) протекает более энергично. В пользу такого механизма воздействия УЗО свидетельствуют также увеличение интенсивности ФЛ в целом во всем спектральном диапазоне, а также сужение полос, которые могут быть связаны с повышением подвижности структурных дефектов и примесей, приводящих к их большей пространственной и химической упорядоченности.

Это подтверждает и характер изменения ФЛ с тыльной стороны гетеропар, сильно деструктурированных механической шлифовкой на этапе подготовки подложек GaAs для эпитаксии. **Возрастание интенсивности люминесцентных полос в этом случае скорее всего связано с упорядочением дислокационной структуры. Поток вакансий, стимулированные УЗ деформацией, поглощаясь (или геттерируясь) дислокациями, приводят к их переполнению и упорядочению, изменяя соотношения скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации.**

Наблюдаемые особенности перестройки дефектно-примесной структуры контакта металл/GaAs под действием УЗО проявляются не только через каналы излучательной и безызлучательной рекомбинации. На рис. 3 представлены изменения обратных токов диодов Шоттки до и после УЗО. Уменьшение на 2 порядка обратного тока является следствием уменьшения концентрации центров, ответственных за его рекомбинационно-генерационную составляющую [19,20].

Таким образом, применение УЗО к контактам металл/GaAs с противоположным знаком деформации позволяет уточнить физико-химическую структуру центров свечения — изолированные точечные дефекты структу-

ры или их комплексы — в зависимости от динамики интенсивности соответствующей полосы ФЛ.

Проведенные исследования представляют также интерес для понимания природы дефектов, участвующих в стабилизации уровня Ферми на поверхности GaAs при конденсации атомов металлов на ней. Напыление металлов приводит к возмущению атомной и электронной подсистем полупроводника, что сопровождается деформацией его приповерхностного слоя, влияющей на дефектный состав и условия комплексообразования дефектов в нем, а следовательно, на энергетическое положение локальных центров, реальная физико-химическая структура которых определяется многими трудно контролируемыми технологическими факторами. Это объективное обстоятельство затрудняет понимание эволюции пограничных электронных состояний. Вместе с тем в [21] наблюдалась корреляция в положении пиков ФЛ и высотой барьера Шоттки, что подтверждает важность учета спектра локальных состояний в приконтактных областях контактов металл/GaAs.

## Список литературы

- [1] В.Л. Громашевский, В.В. Дякин, Е.А. Сальков. УФЖ, **29**, 550 (1984).
- [2] В.Л. Громашевский, В.В. Дякин, Н.С. Заяц. Тез докл. XII Всес. конф. по акустоэлектронике и квантовой акустике (Киев, 1986) ч. II, с. 35.
- [3] А.П. Здебский, В.Л. Корчная, Т.В. Торчинская, М.К. Шейнкман. Письма ЖТФ, **12**, 76 (1986).
- [4] А.П. Здебский, М.И. Лисянский, Н.Б. Лукьянчикова, М.К. Шейнкман. Письма ЖТФ, **13**, 1009 (1987).
- [5] Ю.А. Тхорик, Л.С. Хазан. *Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах* (Киев, Наук. думка, 1983) с. 176.
- [6] В.И. Гавриленко, А.М. Греков, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников*. Справочник (Киев, Наук. думка, 1987) с. 353.
- [7] L.E. Davis, N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.T. Piach, R.E. Weber. *Handbook of Auger Spectroscopy* (Minnesota, Physical Electronics Jucheltries, 1976) p. 195.
- [8] V.J. Kumar. Phys. Chem. Sol., **36**, 535 (1975).
- [9] О.Д. Протопопов. Обзоры по электрон. техн. Сер. 7, 10 (117), 74 (1985).
- [10] Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, Д.З. Гарбузов. ФТП, **2**, 1441 (1968).
- [11] О.К. Городниченко. *Высокомолекулярная пластичность и прочность эпитаксиальных структур арсенида галлия* (Киев, Вища шк., 1993), с. 108.
- [12] Дж. Хирт, И. Лоте. *Теория дислокаций* (М. Атомиздат, 1972) с. 412.
- [13] Queisser, C.S. Fuller. J. Appl. Phys., **37**, 4895 (1966).
- [14] E.W. Williams. Phys. Rev., **168**, 922 (1968).
- [15] S.Y. Chiang, G.L. Pearson. J. Luminesc., **10**, 313 (1979).
- [16] A.S. Popov, A. Jakimova. Phys. St. Sol. (a), **51**, PK17 (1979).
- [17] Н.С. Аверкиев, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин. ФТП, **15**, 1970 (1981).
- [18] Г.Б. Абдуллаев, Г.Д. Джафаров. *Атомная диффузия в полупроводниковых структурах* (М., Атомиздат, 1980) с. 221.

- [19] А.А. Акопян, З.С. Грибников, Р.В. Конакова, Ю.А. Тхорик, Ю.М. Шварц. ФТП **9**, 1799 (1975).
- [20] С.А. Груша, Ф. Дубецки, М. Дубовински, В.И. Зименко, К.А. Исмаилов, Р.В. Конакова, В.С. Лысенко, И.Н. Осипук, О.В. Снитко, Ю.А. Тхорик, В.М. Файнберг, Л.С. Хазан. ДАН УССР (А), **1**, 53 (1989).
- [21] R.E. Vitturo, M.L. Slude, L.J. Brillson. Phys. Rev. Lett., **57**, 487 (1986).

*Редактор В.В. Чалдышев*

**The influence of treatment on the deformation effects and structure of local centers in substrate and interface of  $M/n-n^+$ -GaAs structures ( $M = \text{Pt, Cr, W}$ )**

I.V. Ermolovich, V.V. Milenin, R.V. Konakova,  
L.N. Promenko, I.V. Prokopenko, V.L. Gromashevski

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences,  
252650 Kiev, the Ukraine