## 06;07;11;12 Природа переходной области при нанесении пленок боридов и нитридов титана на арсенид галлия

## © И.Б. Ермолович, Р.В. Конакова, В.В. Миленин, А.И. Сенкевич

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев

## Поступило в Редакцию 12 января 1999 г.

Методами фотолюминесценции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проанализирован состав приконтактных областей гетероструктур борид (нитрид) титана–арсенид галлия. Впервые получены данные об образовании на межфазной границе исследованных структур твердых растворов  $Ga_x B_{1-x} As$  и  $GaAs_x N_{1-x}$  соответственно, играющих важную роль в формировании свойств исследованных структур и их термостабильности.

Бориды и нитриды титана (TiB<sub>x</sub> и TiN<sub>x</sub>) находят широкое применение в качестве антидиффузионных слоев в контактах металл–GaAs с многослойной металлизацией. Учитывая высокую химическую стабильность соединений TiB<sub>x</sub> и TiN<sub>x</sub>, а также возможность варьирования их структурно-фазового состава [1], представляет интерес использование таких пленок в качестве не только стабилизирующих слоев, но и активных элементов гетеропар металл–полупроводник (МП). В этом случае значительно ослабляются термодинамические и кинетические факторы деградации переходов МП и, следовательно, повышается устойчивость контакта к экстремальным воздействиям.

В данной работе использование фотолюминесценции (ФЛ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в сочетании с ионным травлением Ar позволило обнаружить, что в процессе формирования структур TiB<sub>x</sub> (TiN<sub>x</sub>)–GaAs на их межфазной границе возникают тонкие слои твердых растворов Ga<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>As и GaAs<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>, играющих важную роль в формировании электрофизических параметров границы раздела, и термостабильность контактов МП.

На рис. 1 приведены спектры фотолюминесценции (ФЛ) структур ТіВ<sub>x</sub>-GaAs и зависимости их интенсивностей от температуры отжига. Аналогичные спектры ФЛ наблюдались и у структур TiN<sub>x</sub>-GaAs. Основ-

71



**Рис. 1.** *а* — спектры ФЛ приконтактных слоев структур TiB<sub>x</sub>–GaAs: исходных (*I*) и после отжигов при 400 (*2*), 600 (*3*) и 800°С (*4*); *b*— зависимости интенсивностей полос ФЛ с  $h\nu_{\rm max} = 1.54$  (*I*), 1.33 (*2*), 1.20 (*3*), 1.01 (*4*) и 0.765 eV (*5*) от температуры отжига. *T* = 77 K.

ными особенностями ФЛ свойств исследованных структур являются следующие. В спектрах можно выделить 5 широких и перекрывающихся полос с  $h\nu_{vax} = 1.54$  (1.57 в случае TiN<sub>x</sub>), 1.33, 1.20, 1.01 и 0.765 eV. В исходном состоянии структур преимущественной по интенсивности полосой является полоса 1.01 eV, которую в литературе [2] связывают с излучательным захватом свободного электрона на изолированный акцепторный центр Cu<sub>Ga</sub>. Медь, по-видимому, является неконтролируемой примесью в исследованных структурах. С медью связывают и другую наблюдаемую нами полосу ФЛ с  $h\nu_{max} = 1.33$  eV. Ее центрами являются комплексы (Cu<sub>Ga</sub>+D), где D — донор собственный (V<sub>As</sub>) или примесный (Te, Sn, Si) [3].

Отжиг при 400°С приводит к некоторому перераспределению интенсивностей полос ФЛ в пользу полосы 1.20 eV и к их усилению, особенно ярко выраженным в структурах  $\text{TiB}_x$ -GaAs. Это свидетельствует о том, что структуры  $\text{TiN}_x$ -GaAs более устойчивы к термическим воздействиям относительно перестройки спектра дефектных состояний по сравнению с  $\text{TiB}_x$ -GaAs. Усиление интенсивности ФЛ во всем спектральном интервале в структурах  $\text{TiB}_x$ -GaAs происходит, по-видимому, за счет улучшения структурного совершенства приконтактной области и ослабления в связи с этим канала безызлучательной рекомбинации.

Центрами свечения полосы 1.20 eV, которая становится доминирующей по интенсивности среди примесно-дефектных полос после отжига при 400°C, являются комплексы ( $V_{Ga}$ +D) [4]. Это может быть следствием обогащения приконтактной области вакансиями галлия за счет того, что при межфазных взаимодействиях слоев металлизации с полупроводником галлий из приконтактной области и, возможно, из объема диффундирует в слой металлизации. Учитывая изоэлектронное подобие В и Ga, можно полагать также, что при наличии избытка вакансий Ga на ранних стадиях роста пленки борида может иметь место образование твердого раствора  $B_xGa_{1-x}As$  (см. ниже).

При 600°С в структурах TiB<sub>x</sub>–GaAs интенсивности всех примеснодефектных полос уменьшаются, за исключением полосы 1.33 eV, которая слегка усиливается, по-видимому, за счет образования комплексов (Cu<sub>Ga</sub>+V<sub>As</sub>). Основанием для такого заключения является тот факт, что при этих температурах атомы мышьяка начинают эффективно взаимодействовать с Ti из слоя металлизации, образуя соединение Ti–As [5], и полупроводник обогащается V<sub>As</sub>. Ослабление же полосы 1.01 eV обусловлено тем, что часть ее центров свечения принимает



**Рис. 2.** Атомные профили компонент контакта  $TiB_x$ -GaAs до (*a*) и после отжига при 800°С, 60 s (*b*).

Энергии связи остовных	электронов	компонент	контакта	$TiB_x$ -	GaAs
------------------------	------------	-----------	----------	-----------	------

Время	E, eV								
травления, min	B 1s		Ga 3d		Ga 2p		As 3d		
	исход.	600°C	исходн.	600°C	исходн.	600°C	исходн.	600°C	
0	187.2	187.2	-	_	-	-	-	-	
35	187.8	188.0	19.1	19.1	1117.1	1117.1	41.0	_	
45	188.0	188.3	19.0	19.2	1117.1	1117.2	41.0	41.2	
55	188.0	188.1	19.0	19.3	1117.0	1117.2	41.0	41.2	

участие в образовании упомянутых комплексов. Такая противофазность в поведении интенсивностей полос 1.01 и 1.33 eV при термообработках наблюдается и на структурах  $TiN_x$ -GaAs.

Отжиг при 800°С приводит к распаду комплексных центров полос 1.20 и 1.33 eV, их интенсивности уменьшаются (при этом интенсивность полосы 1.01 eV растет) и оказываются практически такими, как в исходном состоянии.

Главная особенность спектров ФЛ приконтактных областей исследованных структур заключается в присутствии полосы излучения свободного экситона с  $h\nu_{max} = 1.54 \text{ eV}$  в структуре TiB<sub>x</sub>-GaAs и 1.57 eV в структуре TiN<sub>x</sub>-GaAs, в то время как ширина запрещенной зоны GaAs при 77 К составляет 1.51 eV [6]. Мы полагаем, что это является прямым свидетельством образования на межфазной границе соответствующих структур тонких слоев твердых растворов соответственно B<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As и GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>. Резкое усиление экситонной полосы в исследованных структурах в результате отжигов при 400 и 600°C свидетельствует о том, что при таких температурах происходит дальнейшее формирование слоев твердых растворов высокого кристаллического совершенства. Резкое гашение экситонной полосы в результате отжига при 800°C, как и остальных полос, свидетельствует о появлении большого количества дополнительных центров безызлучательной рекомбинации.

Образование твердых растворов на межфазной границе исследованных структур было подтверждено независимыми изучениями химического состава приконтактных слоев  $TiB_x$ -GaAs с помощью РФЭС. На рис. 2 представлены атомные профили, а в таблице — значения энергий связи (*E*) компонент контакта до и после отжига при 600°С, полученные

при послойном травлении контакта. Основываясь на данных рис. 2, таблицы и известных значениях энергий связи остовных уровней в соединениях B, Ga и As [7], можно заключить:

 осажденные слои борида титана являются однофазными с соотношением компонент 2:1;

 отжиги до температур 600°С не приводят к радикальным изменениям химической структуры пленок;

— наблюдаемый сдвиг в энергии связи 1s-электронов бора по сравнению с соответствующим значением в объеме пленки указывает на изменение его химической координации на межфазной границе, причиной которого, скорее всего, является образование твердого раствора  $B_xGa_{1-x}As$ . В пользу сделанного заключения свидетельствуют и положения максимумов спектральных линий Ga и As, характерные для соединений Ga с As и твердых растворов на их основе.

Работа выполнялась при поддержке Украинского научнотехнологического центра (проект № 464).

## Список литературы

- [1] Holleck H. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. A4. N 6. P. 2661-2669.
- [2] Morgan T.N., Pilkuhn M., Rupprecht H. // Phys. Rev. 1965. V. 138. N 5A. P. 1551–1561.
- [3] Аверкиев Н.С., Аширов Т.К., Гуткин А.А. // ФТП. 1981. Т. 15. № 10. С. 1970– 1977.
- [4] Williams E.W. // Phys. Rev. 1968. V. 168. N 3. P. 922-928.
- [5] Mc Cants C.E., Kindelevicz T., Mahovald P.H. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. A6. N 3. P. 1466–1472.
- [6] Grilli E., Guzzi M., Zamboni R. et al. //Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 4. P. 1638– 1643.
- [7] Нефедов В.И. Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.