

Особенности формирования и термическая стабильность контактов, образованных боридами и нитридами титана с арсенидом галлия

© Е.Ф. Венгер, В.В. Миленин, И.Б. Ермолович, Р.В. Конакова, В.Н. Иванов, Д.И. Войциховский

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

(Получена 11 января 1999 г. Принята к печати 2 февраля 1999 г.)

Исследованы механизмы формирования и термическая стабильность контактов, изготавливаемых ионно-плазменным напылением боридов и нитридов титана на арсенид галлия, при использовании комплекса структурных, вторично-эмиссионных, фотолюминесцентных и электрофизических методов. На основании полученных данных предложена физическая модель, согласно которой на межфазной границе в процессе осаждения происходит формирование твердых растворов $V_xGa_{1-x}As$ и GaN_xAs_{1-x} . Показано, что взаимосвязь между физико-химическими взаимодействиями на межфазных границах контактов и их электрофизическими параметрами обусловлена дефектами в приконтактных слоях полупроводника, которые возникают в процессе формирования гетероструктур и последующих обработок. Установлено, что высокая термическая стабильность исследованных объектов обусловлена их двухслойной структурой, что приводит к резкому ослаблению процессов взаимодиффузии на межфазной границе.

Введение

К настоящему времени установлено, что деградация структур на основе металл–полупроводник в процессе из работы в экстремальных условиях (высокие температуры, мощные электромагнитные излучения, радиационное поле и т.п.) обусловлена особенностями процессов массообмена и характером твердофазных реакций в контактирующих парах.

Под влиянием внешних воздействий изменяются структурно-фазовые состояния границы, степень ее локальной неоднородности, примесно-дефектный состав приконтактной области полупроводника и др., что приводит в конечном итоге к изменению (деградации) электрофизических параметров контактов. Получить стабильные, устойчивые к внешним воздействиям, структуры металл– $A^{III}B^V$ в настоящее время удается путем подбора таких металлических сплавов и композиций, которые могли бы существенно ослабить диффузионное взаимодействие слоев металл–полупроводник. К их числу можно отнести сплавы на основе боридов и нитридов титана, сравнительному анализу которых в структурах $TiB_x(TiN_x)–GaAs$ и посвящено данное сообщение.

Объекты и методы исследований

Для изготовления образцов использовались эпитаксиальные структуры $GaAs:Te$ с толщиной n -слоя $1.6 \div 2.5$ мкм и концентрацией носителей в активном слое $(0.7 \div 1.1) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. На поверхность эпитаксиального слоя, подвергнутого фотонной очистке, наносились слои TiB_x (методом магнетронного распыления порошковых прессованных мишеней в аргоне или смеси аргона с азотом) и TiN_x (методом термоионного реактивного синтеза) при температуре подложки $T_s = 200^\circ\text{C}$. Толщины металлических слоев не превышали 0.1 мкм. Отжиги

контактов до температуры $T_a = 800^\circ\text{C}$ осуществлялись в потоке водорода в течение 1 мин.

Для изучения механизмов формирования контактных структур и их термической стойкости использовался комплекс методов, включающий структурные (электроннография, рентгенофазный анализ), оптические (фотолюминесценция) и электрофизические (вольт-амперные характеристики) методы, а также методы анализа атомного состава приготовленных объектов (ожеспектроскопия в сочетании с травлением ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ, масс-спектрометрия вторичных ионов) и микроскопия атомных сил.

Результаты и их обсуждение

Данные электронографии и рентгенофазного анализа указывают на квазиаморфное состояние напыленных пленок. Соотношение аморфной и поликристаллической фаз изменяется с ростом толщины напыленных пленок и температуры отжига. Так, например, для пленок TiN_x толщиной 1 мкм оно составляло 70:30. Отжиг этих пленок приводил к перераспределению аморфной и кристаллической фаз и формированию новых зерен большего размера с более совершенной структурой, причем для тонких слоев ($\ll 1$ мкм), характеризующихся особо малыми размерами кристаллитов (размер зерна ≈ 0.03 мкм), процесс рекристаллизации протекает более интенсивно.

Изменения структуры напыленных слоев при отжиге сопровождаются изменениями в плосконапряженном состоянии пленки (происходит переход от макронапряжения сжатия к макронапряжениям растяжения), которые могут быть значительными. Качественным подтверждением этого является, например, изображение поверхности структур $Au–Mo–TiB_x–GaAs$, отожженных при $T_a = 800^\circ\text{C}$, полученное с помощью микроскопии атомных сил (рис. 1). Как видно, возникающие термона-

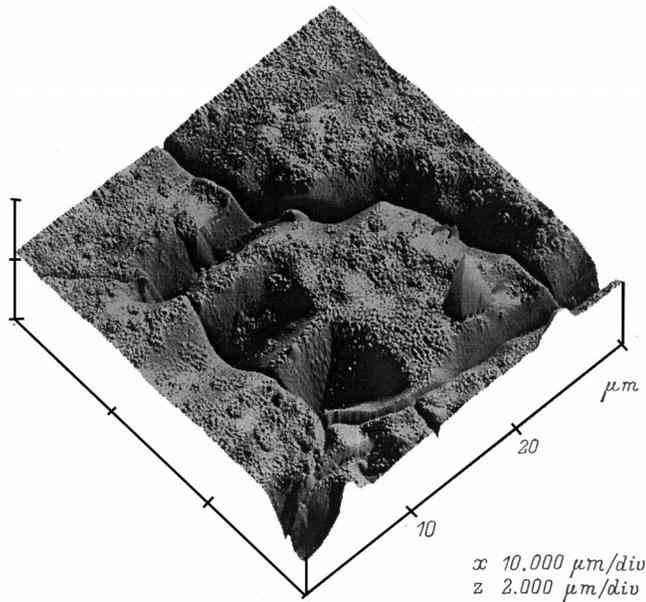


Рис. 1. Морфология структуры Au-Mo-TiB_x-GaAs после отжига при $T_a = 800^\circ\text{C}$.

пряжения могут достигать столь больших величин, что приводят к растрескиванию напыленных слоев TiB_x.

Концентрационные профили напыленных слоев боридов (рис. 2) и нитридов титана по толщине d , полученные методом оже-спектроскопии, свидетельствуют о том, что помимо основных компонент в их состав входят значительные количества кислорода и углерода. Так как Ti обладает большим сродством к кислороду, присутствие кислорода в реакционной зоне на этапе формирования пленок приводит к образованию окисных фаз, а наличие примеси углерода (химически инертного) препятствует полному завершению структурных изменений в напыленных слоях. Отжиг таких слоев стимулирует их дальнейшую структурно-химическую перестройку, доминирующую роль в которой играют фазы переменного состава Ti-O-N(B). Структурно-фазовая модификация осажденных слоев, обусловленная отжигами, не приводит к существенному размыванию межфазных границ вплоть до температур $T_a = 600^\circ\text{C}$. При повышении температуры до $T_a = 800^\circ\text{C}$ барьерные свойства напыленных слоев резко ухудшаются, и наблюдается значительное перемешивание компонент гетеропар, более сильно выраженное в структурах на основе боридов титана. Структурно-фазовая перестройка конденсированных слоев приводит к трансформации примесно-дефектного состава приконтактных областей полупроводника.

На рис. 3 в качестве примера приведены спектры фотолуминесценции (ФЛ), измеренные при $T = 77\text{K}$, из приконтактной области структуры TiB_x-GaAs. В спектрах обеих структур можно выделить 5 полос с энергиями $h\nu_{\text{max}} = 1.54, 1.33, 1.20, 1.01$ и 0.765 эВ. Зависимости интенсивностей этих полос W от температуры

отжига приведены на рис. 4. Основными особенностями ФЛ исследованных структур являются следующие.

1. Спектры ФЛ содержат значительное количество полос, они широкие и перекрываются. Это указывает на присутствие значительного количества структурных дефектов в приконтактных областях GaAs.

2. В исходном состоянии структур преимущественной по интенсивности полосой является полоса 1.01 эВ, которую в литературе [1] связывают с излучательным захватом свободного электрона на изолированный акцепторный центр Cu_{Ga}. Медь, по-видимому, является неконтролируемой примесью в исследованных структурах. С медью связывают и другую наблюдаемую нами полосу ФЛ с $h\nu_{\text{max}} = 1.33$ эВ. Ее центрами являются комплексы (Cu_{Ga} + D), где D — собственный (V_{As}) или примесный (Te, Sn, Si) донор [2]. В исходном состоянии это скорее всего Te, так как исходные эпитаксиальные слои легированы Te.

3. Отжиги при $T_a = 400^\circ\text{C}$ приводят к некоторому перераспределению интенсивностей полос ФЛ и их усилению, особенно ярко выраженному в структурах TiB_x-GaAs. Это свидетельствует о том, что структуры TiN_x-GaAs являются более устойчивыми к термическим воздействиям относительно перестройки спектральных состояний, чем TiB_x-GaAs. С другой стороны, усиление интенсивности ФЛ во всем спектральном интер-

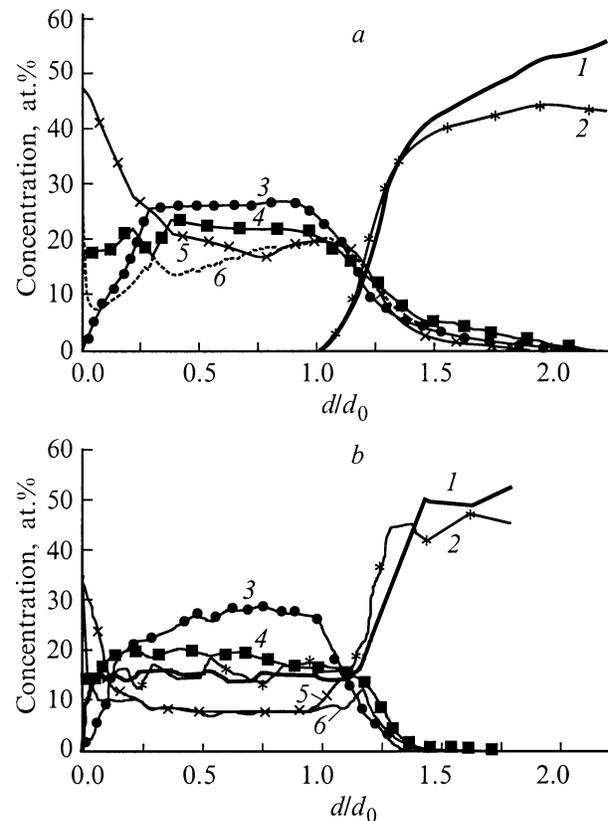


Рис. 2. Атомные профили компонент контакта TiB_x-GaAs до (a) и после (b) отжига при $T_a = 800^\circ\text{C}$ в течение 60 с: 1 — Ga, 2 — As, 3 — B, 4 — Ti, 5 — O, 6 — C.

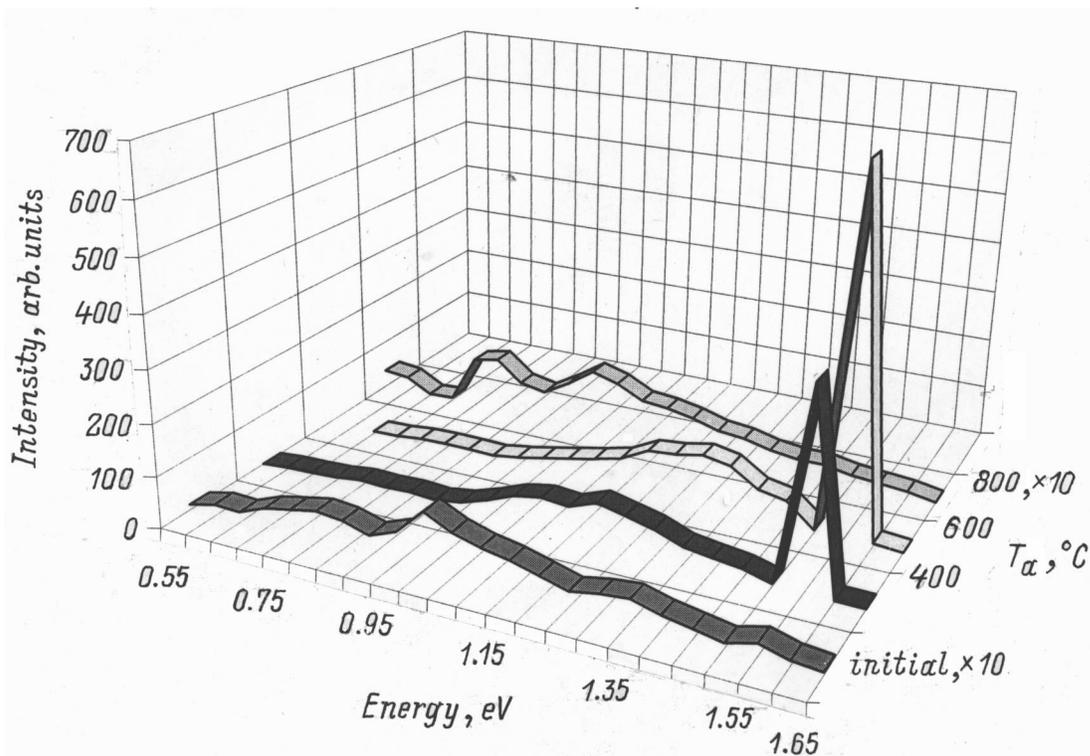


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции приконтактных слоев структур $\text{TiB}_x\text{-GaAs}$, исходных и после отжига при $T_a = 400, 600$ и 800°C . Температура измерения $T = 77\text{ K}$.

вале в структурах $\text{TiB}_x\text{-GaAs}$ происходит, по-видимому, за счет более высокого структурного упорядочения в приконтактной области и ослабления в связи с этим канала безызлучательной рекомбинации.

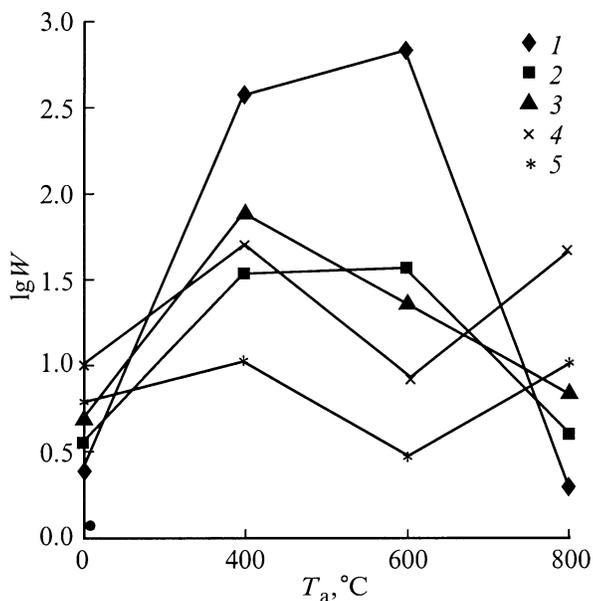


Рис. 4. Зависимости интенсивностей полос ФЛ с $h\nu_{\text{max}} = 1.54$ (1), 1.33 (2), 1.20 (3), 1.01 (4) и 0.765 эВ (5) структур $\text{TiB}_x\text{-GaAs}$ от температуры отжига.

После отжига при $T_a = 400^\circ\text{C}$ в приконтактных областях обоих типов структур сильнее других примесно-дефектных полос усиливается полоса 1.20 эВ, центрами свечения которой являются комплексы $(V_{\text{Ga}} + D)$ [3]. Это может быть следствием обогащения приконтактной области вакансиями галлия за счет того, что при межфазных взаимодействиях металлических слоев с полупроводником галлий из приконтактной области и, возможно, из объема диффундирует в слой металла. 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 $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (см. далее).

При $T_a = 600^\circ\text{C}$ в структурах $\text{TiB}_x\text{-GaAs}$ интенсивности всех примесно-дефектных полос уменьшаются, за исключением полосы 1.33 эВ, которая слегка усиливается, по-видимому, за счет образования комплексов $(\text{Cu}_{\text{Ga}} + V_{\text{As}})$. Основанием для такого заключения является тот факт, что при этих температурах атомы мышьяка начинают эффективно взаимодействовать с Ti из металлического слоя, образуя соединения Ti-As [4], и полупроводник обогащается V_{As} . Ослабление полосы 1.01 эВ обусловлено тем, что часть ответственных за нее центров свечения принимает участие в образовании упомянутых комплексов. Такая противофазность в поведении полос 1.01 и 1.33 эВ при термообработках наблюдается и в структурах $\text{TiN}_x\text{-GaAs}$.

Данные масс-спектрометрических исследований гетероструктур TiN_x-GaAs и TiB_x-GaAs

| Структура | Элемент, соединение | Масса, а. е. м. | Интенсивность ионного тока в переходном слое, отн. ед. | | | |
|--------------|---------------------|-----------------|--|-----------------|----------------|------------------|
| | | | исходное состояние | $T_a, ^\circ C$ | | |
| | | | | 400 | 600 | 800 |
| TiN_x-GaAs | TiN | 62 | $1 \cdot 10^4$ | $1 \cdot 10^4$ | $1 \cdot 10^4$ | $1.2 \cdot 10^4$ |
| | GaN | 84 | $4 \cdot 10$ | $4 \cdot 10$ | $3 \cdot 10$ | $5 \cdot 10$ |
| | GaAsN | 159 | 10 | 8 | 5 | 7 |
| | GaAsTi | 192 | $5 \cdot 10$ | $3 \cdot 10$ | $1 \cdot 10$ | — |
| | Cu(TiO) | 64 | $5 \cdot 10^4$ | $8 \cdot 10^4$ | $6 \cdot 10^4$ | $1.2 \cdot 10^4$ |
| TiB_x-GaAs | TiB | 54 | $4 \cdot 10^4$ | $1 \cdot 10^5$ | $7 \cdot 10^4$ | $2 \cdot 10^4$ |
| | BAs | 86 | — | — | — | — |
| | GaBAs | 155 | $5 \cdot 10$ | $8 \cdot 10$ | $8 \cdot 10$ | $9 \cdot 10$ |
| | GaAsTi | 192 | $3 \cdot 10^2$ | $3 \cdot 10^2$ | $3 \cdot 10^2$ | $8 \cdot 10^2$ |
| | Gu(TiO) | 64 | $4 \cdot 10^5$ | $4 \cdot 10^5$ | $6 \cdot 10^5$ | $4 \cdot 10^5$ |

Обращает на себя внимание также аналогия в поведении полос 1.01 и 0.765 эВ в обеих структурах, что указывает на их взаимосвязь. Мы предполагаем, что полоса 0.765 эВ обусловлена излучательными внутрицентровыми переходами в ионе Cu^{2+} (этот центр ответствен за полосу 1.01 эВ), незаполненная $3d^9$ -оболочка которого расщепляется в кристаллическом поле и в результате спин-орбитального взаимодействия, аналогично тому, как это имеет место в $CdS:Cu$ [5].

Отжиг при $T_a = 800^\circ C$ приводит к распаду комплексных центров полос 1.20 и 1.33 эВ, их интенсивности уменьшаются (при этом интенсивность полосы 1.01 эВ растет) и оказываются практически такими, как в исходном состоянии.

4. Главная особенность спектров ФЛ приконтактных областей исследованных структур заключается в наличии полосы излучения свободного экситона с $h\nu_{max} = 1.54$ эВ в структуре TiB_x-GaAs и 1.57 эВ в структуре TiN_x-GaAs , в то время как ширина запрещенной зоны GaAs при $T = 77$ К составляет 1.51 эВ [6]. Мы полагаем, что это является прямым свидетельством образования на межфазной границе соответствующих структур тонких слоев твердых растворов $B_xGa_{1-x}As$ и GaN_xAs_{1-x} высокого кристаллического совершенства. Резкое гашение экситонной полосы в результате отжига при $T_a = 800^\circ C$, как и остальных полос, свидетельствует о появлении большого числа дополнительных центров безызлучательной рекомбинации.

Образование твердых растворов на межфазной границе исследованных структур, как и возможное присутствие в ней Cu, было подтверждено измерениями масс-спектров вторичных ионов контактных областей исследованных структур (см. таблицу).

Присутствие в спектрах пиков от ионов с массами 84, 159 и 155 может быть аргументом в пользу сделанного заключения, как и факт появления в спектрах вторичных ионов пиков, соответствующих кластерам с атомной массой 192 (по-видимому, GaAsTi), формируемых атомами Ti, не связанными с азотом.

Более неопределенная ситуация имеет место при идентификации примеси Cu, масс-спектры которой перекрываются с масс-спектрами окислов TiO. По-видимому, в измеренных характеристических спектрах имеет место суперпозиция сигналов от TiO и Cu. Действительно, наблюдаемые небольшие вариации интенсивностей наблюдаемых спектральных линий после отжига, а также отношение их интенсивностей, отличное от соотношения естественного содержания изотопов Cu, позволяют подтвердить присутствие неконтролируемой примеси Cu в исследуемых образцах.

Совокупность полученных результатов указывает на то, что электрофизические параметры диодных структур, сформированные с использованием антидиффузионных барьеров на основе TiB_x , TiN_x , будут иметь повышенную устойчивость к термовоздействиям. Сделанное заключение было проверено измерениями вольт-амперных характеристик (ВАХ) на контактных структурах Au- TiB_x-GaAs .

На рис. 5 представлены прямые ветви вольт-амперных характеристик $I(V)$ диодов до и после отжигов. В исходных структурах они нелинейны в координатах $\ln I - V$. В области малых смещений имеется участок избыточного тока, а при больших — ток практически не зависит от напряжения. Для обратной ветви ВАХ имеет место степенная зависимость тока от напряжения смещения. Отжиги приводят к изменению вида прямых ветвей ВАХ. Для обратных ветвей степенная зависимость от приложенного смещения сохраняется, изменяется лишь величина обратного тока. Учитывая данные ФЛ, можно полагать, что общей причиной, приводящей к отклонению ВАХ от вида, характерного для простого термоэмиссионного механизма тока, который обычно имеет место в диодах на основе GaAs с выбранным уровнем легирования [7], является изменение концентрации и вида дефектов, образующих глубокие локальные уровни в запрещенной зоне GaAs. Известно и показано в настоящей работе методом ФЛ, что при осаждении пленки металла на поверхность полупроводника под влиянием межфаз-

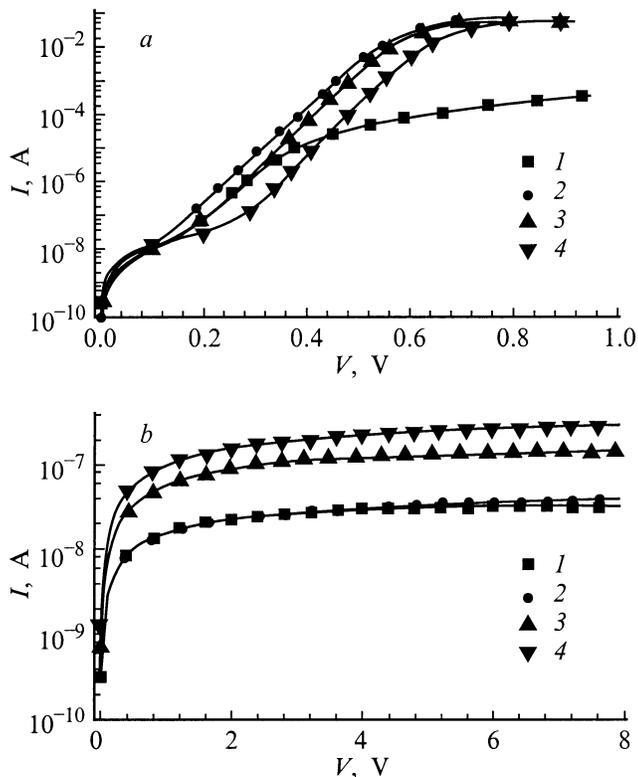


Рис. 5. Прямые (а) и обратные (б) ветви вольт-амперных характеристик контактов Au-TiB_x-GaAs до (1) и после отжига при температурах $T_a = 400$ (2), 500 (3) и 600°С (4).

ных реакций и возникающих механических напряжений, а также возможного загрязнения поверхности полупроводника неконтролируемыми примесями из окружающей арматуры, в приконтактной области полупроводника появляются глубокие центры, которые принимают участие в токопереводе через границу раздела [7]. Учитывая особенности зарождения и роста пленочных покрытий при использовании метода магнетронного распыления, следует ожидать неоднородное распределение примесей (например, обнаруженной нами Cu) и дефектов в приконтактных слоях GaAs, т.е. вполне реально возникновение в области пространственного заряда локальных областей с повышенной концентрацией дефектов. Это приводит к изменению (по сравнению с идеальным контактом) дифференциального наклона прямых ветвей ВАХ ($1/n = d \ln I / dV$), т.е. к появлению дополнительной составляющей в токе, а следовательно, к снижению эффективной величины барьера Шоттки. Отжиги при умеренных температурах ($T_a \sim 400^\circ\text{C}$) способствуют частичному устранению введенных дефектов, в том числе компенсирующих акцепторов в базе диода. Структурная однородность приконтактных слоев GaAs повышается (об этом свидетельствуют и данные ФЛ), а вольт-амперные характеристики приближаются к "идеальным", что наблюдается в эксперименте (см. рис. 5).

С ростом температуры отжига появляются дополнительные или перестраиваются имеющиеся дефекты с другой энергией ионизации (в наших образцах увеличивается концентрация комплексов $\text{Cu}_{\text{Ga}} + \text{V}_{\text{As}}$), что приводит к появлению и росту участка избыточных токов на прямой ветви ВАХ. Однако доминирующим остается термоэмиссионный механизм протекания тока. При температуре отжига $T_a = 800^\circ\text{C}$ параметры приборов заметно деградируют. В этом случае, как следует из данных оже-спектроскопии, антидиффузионные свойства слоя, который создает барьер, резко ухудшаются, что приводит к интенсификации межфазных взаимодействий, следствием чего является модификация структурно-фазового состояния границы раздела, распад комплексных центров $\text{V}_{\text{Ga}} + \text{D}$ и $\text{Cu}_{\text{Ga}} + \text{D}$ и, возможно, генерация в приконтактной области GaAs других типов дефектов (в том числе центров быстрой безызлучательной рекомбинации) в значительной концентрации. Наши результаты показывают, что, по-видимому, в процессах деградации важную роль играют атомы Cu, неконтролируемо загрязняющие гетероструктуры на основе GaAs.

Таким образом, выполненные исследования подтверждают перспективность использования антидиффузионных барьерообразующих композиций на основе боридов и нитридов металлов при создании поверхностно-барьерных структур с повышенной термостабильностью и указывают на необходимость применения специальных методов для предотвращения загрязнения медью изготавливаемых гетероструктур.

Работа выполнялась при поддержке Украинского научно-технологического центра (проект № 464).

Список литературы

- [1] T.N. Morgan, M. Pilkuhn, H. Rupprecht. *Phys. Rev.*, **138**, 1551 (1965).
- [2] Н.С. Аверкиев, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин. *ФТП*, **15**, 1970 (1981).
- [3] E.W. Williams. *Phys. Rev.*, **168**, 922 (1968).
- [4] С.Е. McCants, T. Kindelevicz, P.H. Mahovald, K.A. Bertness, M.D. Williams, N. Newman, S. Lindau, W.E. Spicer. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6** (3), 1466 (1988).
- [5] J. Broser, H. Majer, H.-J. Schulz. *Phys. Rev.*, **140**, 2135 (1965).
- [6] E. Grilli, M. Guzzi, R. Zamboni, L. Pavesi. *Phys. Rev. B*, **45**, 1638 (1992).
- [7] Э.Х. Родерик. *Контакты металл-полупроводник* (М., Радио и связь, 1982) с. 91. [Пер. с англ.: Е.Н. Rhoderick. *Metal-Semiconductor Contacts* (Oxford, Clarendon Press, 1978)].

Редактор Л.В. Шаронова

Forming features and thermal stability of contacts formed by borides and nitrides of a titanium with gallium arsenide

E.F. Venger, V.V. Milenin, I.B. Ermolovich,
R.V. Konakova, V.N. Ivanov, D.I. Voitsikhovskii

Institute of Semiconductor Physics,
Ukrainian National Academy of Sciences,
250650 Kiev, Ukraine

Abstract Mechanisms of forming and thermal stability of contacts obtained by ion plasma deposition of borides and nitrides of titanium on gallium arsenide have been investigated using complex structural, optical and electrophysical methods as well as the secondary ion mass spectroscopy. Obtained data make it possible to suggest a physical model of contact forming, according to which $B_xGa_{1-x}As$ and GaN_xAs_{1-x} alloys are formed at the interface during deposition of borides and nitrides, respectively. It is shown, that the correlation between physico-chemical interaction at the interface of contacts and their electrophysical parameters is realized through defects in the near-contact region of a semiconductor which arise during the heterostructure forming and due to special treatments. The high thermal stability of heterostructures under investigation can be attributed to their two-layer structure, that results in sharp slackening the process of reciprocal diffusion on interfaces.

Fax: (044) 2658342 (Konakova)
E-mail: konakova@eee.semicond.ua