

## Формирование низкорезистивного $\text{Cu}_3\text{Ge}$ соединения при низкотемпературной обработке в потоке атомарного водорода

© Е.В. Ерофеев<sup>+</sup>, А.И. Казимиров<sup>+</sup>, И.В. Федин<sup>+</sup>, В.А. Кагадей\*

<sup>+</sup> Научно-исследовательский институт систем электрической связи  
Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники,  
634034 Томск, Россия

\* АО Научно-производственная фирма „Микран“,  
634045 Томск, Россия

E-mail: erofeev@micran.ru

(Получена 18 февраля 2016 г. Принята к печати 24 февраля 2016 г.)

Исследованы закономерности формирования низкорезистивного  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  соединения при низкотемпературной обработке в потоке атомарного водорода двухслойной системы  $\text{Cu}/\text{Ge}$ , осажденной на подложку  $i\text{-GaAs}$ . Обработка системы  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  с толщиной слоев 122 и 78 нм соответственно в атомарном водороде с плотностью потока  $10^{15}$  ат · см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> в течение 2.5–10 мин при комнатной температуре приводит к взаимодиффузии  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$  и формированию поликристаллической пленки, содержащей стехиометрическую фазу  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ . Пленка состоит из вертикально ориентированных зерен размером 100–150 нм и имеет минимальное удельное сопротивление 4.5 мкОм · см. Варьирование времени обработки образцов  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  в атомарном водороде влияет на профили распределения  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$ , фазовый состав пленок, а также на величину их удельного сопротивления. Экспериментально наблюдаемый синтез  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  соединения, реализующийся при комнатной температуре, свидетельствует о стимулирующем характере воздействия обработки в атомарном водороде как на диффузию  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$ , так и на химическую реакцию образования соединения  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ . Активация данных процессов может быть обусловлена энергией, выделяющейся при рекомбинации атомов водорода, адсорбированных на поверхности образца  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$ .

### 1. Введение

Влияние обработки в водородной плазме или в атомарном водороде (гидрогенизации) на свойства приповерхностных слоев различных полупроводниковых материалов и твердых растворов интенсивно исследуется с начала 90-х годов прошлого века. Обнаружен ряд эффектов, в числе которых пассивация структурных дефектов, глубоких и мелких примесных центров, а также изменение электрофизических характеристик материалов [1–7]. Механизмы данных явлений обусловлены проникновением атомарного водорода в приповерхностные слои полупроводниковых материалов и последующим образованием пассивных комплексов с различного рода дефектами кристаллической решетки.

В других работах показано, что рекомбинация адсорбированных на поверхности твердого тела атомов водорода сопровождается выделением энергии, равной  $\cong 4.5$  эВ на один акт рекомбинации, которая при определенных условиях может эффективно стимулировать диффузионные процессы на поверхности и в приповерхностных слоях полупроводниковых кристаллов, а также десорбцию остаточных загрязнений с их поверхности [8].

В работе [9] было показано, что под воздействием атомарного водорода, генерируемого в плазме газового разряда, происходит низкотемпературная кристаллизация тонких поликристаллических пленок  $\text{Ni}$ .

В работе [10] исследовалась низкотемпературная диффузия  $\text{In}$  в приповерхностные слои  $\text{Ge}$ , стимулированная

обработкой образцов в водородной плазме. Диффузия атомов  $\text{In}$  из тонкой пленки, осажденной на поверхность образца  $\text{Ge}$ , наблюдалась в так называемой „активной зоне“ ( $\approx 10$  нм), где, по мнению авторов, протекают процессы дефектообразования и реализуются многофазные механизмы рассеяния энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов водорода. Локализация атомов  $\text{In}$  наблюдалась как в вакансиях, так и в междоузлиях кристаллической решетки  $\text{Ge}$ . Коэффициент диффузии  $\text{In}$  в  $\text{Ge}$ , рассчитанный для использованного в работе режима обработки в водородной плазме, составил величину  $\sim 1.4 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с, что соответствует термической диффузии  $\text{In}$  в  $\text{Ge}$  при  $T = 610^\circ\text{C}$ . При этом реальная температура образцов в условиях эксперимента не превышала  $30^\circ\text{C}$ .

Авторами работы [11] исследовалась низкотемпературная диффузия пленок  $\text{Au}$  в подложку  $\text{Ge}$ , стимулированная обработкой образца в водородной плазме газового разряда. Установлено, что данный вид обработки стимулирует диффузию атомов  $\text{Au}$  в  $\text{Ge}$  при температурах, близких к комнатной. Показано, что диффузия  $\text{Au}$  в объеме кристалла протекает преимущественно по межузельному механизму, а значительная часть атомов  $\text{Au}$  локализуется в узлах решетки  $\text{Ge}$ .

Ранее нами было установлено, что обработка образцов полуизолирующего  $\text{GaAs}$  с осажденными на их поверхность тонкими пленками  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$  в потоке атомарного водорода при комнатной температуре приводит к взаимодиффузии  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$  и формированию сплош-

ной поликристаллической пленки, имеющей вертикально ориентированные зерна с характерных размером 100–150 нм [12].

В настоящей работе представлены результаты дальнейших исследований явлений, происходящих при низкотемпературной обработке в потоке атомарного водорода двухслойной системы  $\text{Cu}/\text{Ge}$ , осажденной на подложку  $i\text{-GaAs}$ , и, в частности, закономерности взаимодиффузии  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$ , сопровождающейся формированием поликристаллической пленки, содержащей существенную долю  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  стехиометрического соединения.

## 2. Методики эксперимента

Для проведения экспериментов использовались полупроводниковые подложки полуизолирующего  $i\text{-GaAs}$  (100). Все подложки подвергались очистке от собственных оксидов и загрязнений в водном растворе  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  (1 : 10) с последующей промывкой в деионизованной воде и сушкой в потоке очищенного азота.

В первой серии экспериментов исследовались закономерности изменения профилей распределения  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$  по глубине образцов, а также фазового состава тонких пленок от времени обработки  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  образцов в потоке атомарного водорода при комнатной температуре. Для этого на поверхность подложек  $\text{GaAs}$  методом электронно-лучевого испарения в вакууме при давлении остаточной атмосферы  $p = 5 \cdot 10^{-7}$  мБар осаждались тонкие пленки  $\text{Ge}$  и  $\text{Cu}$ , толщинами 78 и 122 нм соответственно. Выбор толщины пленок производился таким образом, чтобы в случае полного перемешивания слоев содержание  $\text{Ge}$  в смеси составляло  $N_{\text{Ge}} = 25$  ат%. Это должно было обеспечить образование стехиометрического соединения  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ . После извлечения образцов из камеры установки напыления они загружались в экспериментальную установку, где подвергались обработке в потоке атомарного водорода с плотностью потока  $j = 10^{15}$  ат · см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> в течение  $t = 1, 2.5, 5$  и 10 мин при комнатной температуре.

Контрольный образец  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  подвергался термообработке в вакууме при давлении остаточной атмосферы  $p = 5 \cdot 10^{-6}$  мБар при температуре  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение  $t = 30$  мин. Согласно результатам работы [13], данный режим термообработки приводит к полной взаимной диффузии тонких пленок  $\text{Ge}$  и  $\text{Cu}$  и образованию стехиометрического соединения  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ .

Во второй серии экспериментов исследовалась зависимость изменения удельного сопротивления тонких пленок  $\text{Cu}/\text{Ge}$  общей толщиной 200 нм с различной толщиной пленки  $\text{Ge}$  ( $d = 65\text{--}102$  нм) от времени обработки образцов  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  в потоке атомарного водорода при комнатной температуре. После очистки поверхности подложек от собственных оксидов методом электронно-лучевого испарения в вакууме производилось осаждение тонких пленок  $\text{Ge}$  и  $\text{Cu}$ , при этом содержание  $\text{Ge}$  составляло  $N_{\text{Ge}} = 20, 25, 30, 35$  ат%.

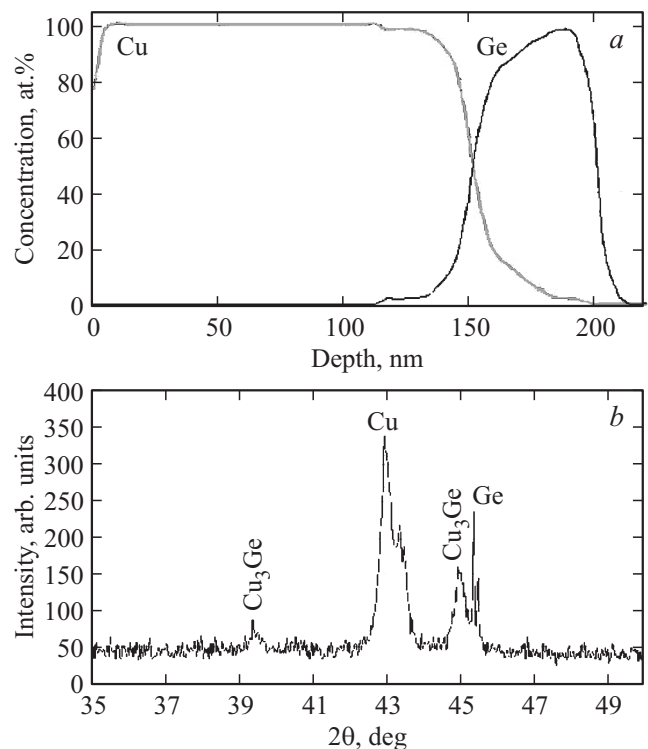
Далее каждый образец делился на три части. Каждый из полученных таким образом образцов подвергался обработке в потоке атомарного водорода с плотностью потока  $j = 10^{15}$  ат · см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> при комнатной температуре в течение времени  $t = 5, 15$  и 30 мин соответственно. Для проведения экспериментов использовался источник атомарного водорода, описанный в работе [14].

Поперечное сечение образцов исследовалось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), распределение элементов  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$  по глубине образцов исследовалось с помощью электронной спектроскопии (ЭОС) с послыльным травлением, для определения качественного состава фаз полученных соединений использовался рентгенофазовый анализ (РФА). Удельное сопротивление тонких пленок  $\text{Cu}/\text{Ge}$  исследовалось четырехзондовым методом, погрешность измерений не превышала 10%.

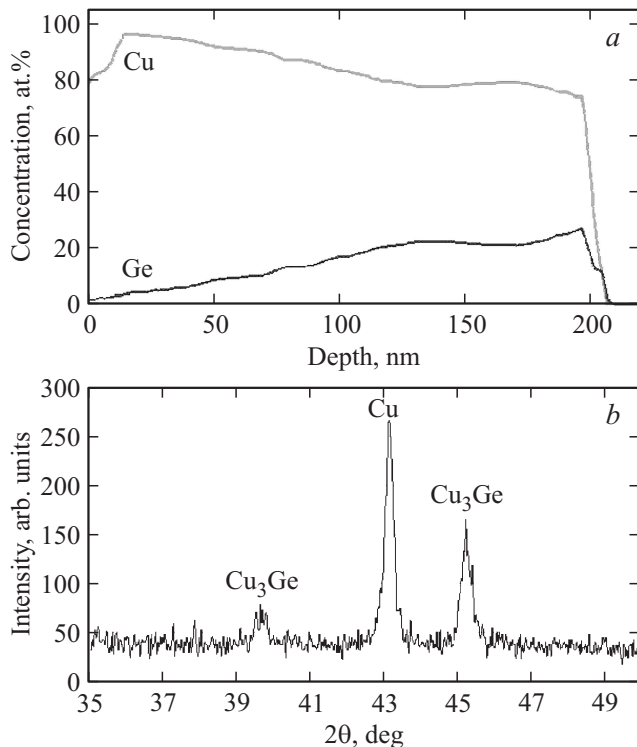
## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Профили распределений элементов  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$  по глубине, а также фазовый состав приповерхностных слоев образцов из первой серии экспериментов представлены на рис. 1–3.

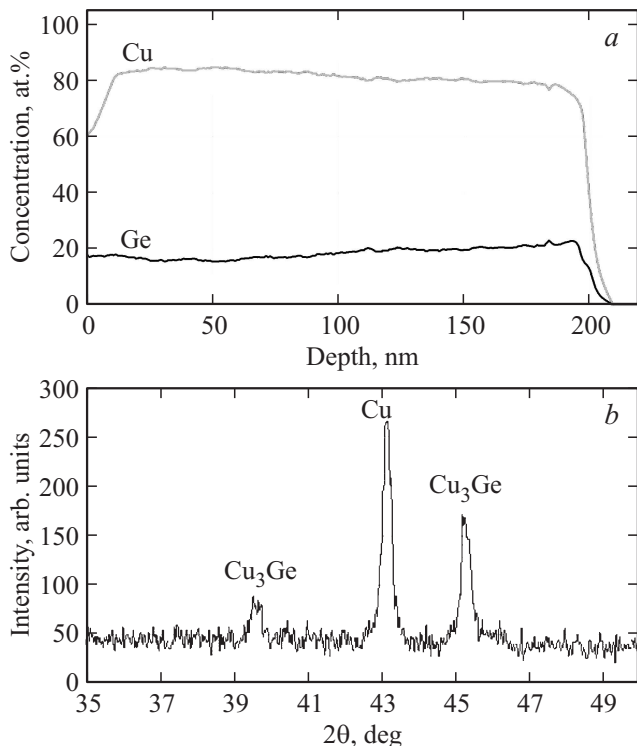
Данные рис. 1, а свидетельствуют о том, что обработка двухкомпонентной системы  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  в потоке



**Рис. 1.** Профили распределения элементов  $\text{Ge}$  и  $\text{Cu}$  по глубине (а) и состав фаз (б) образца  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$ , обработанного в потоке атомарного водорода в течение  $t = 1$  мин.



**Рис. 2.** Профили распределения элементов Ge и Cu по глубине (a) и состав фаз (b) образца Cu/Ge/*i*-GaAs, обработанного в потоке атомарного водорода в течение  $t = 5$  мин.



**Рис. 3.** Профили распределения элементов Ge и Cu по глубине (a) и состав фаз (b) образцов Cu/Ge/*i*-GaAs после высокотемпературного вакуумного отжига при температуре  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение  $t = 30$  мин.

атомарного водорода при комнатной температуре в течение  $t = 1$  мин не приводит к заметной диффузии Cu и Ge по глубине образца. Профили распределения элементов подобны профилям, характерным для образца до его обработки в потоке атомарного водорода (на рисунке не показаны).

При времени обработки образца в потоке атомарного водорода, равном  $t = 2.5$  мин, профили существенно изменяются, формируя картину, характерную для случая полного перемешивания пленок Ge и Cu. С увеличением времени обработки до  $t = 5$  мин (рис. 2, a) не происходит дальнейшего значительного изменения в виде профилей распределения. Концентрация Ge в приповерхностных слоях находится на уровне 4–8 ат%, постепенно увеличиваясь до 25–30 ат% на глубине 200 нм.

Контрольный образец, полученный вакуумным отжигом при температуре  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение  $t = 30$  мин (рис. 3, a), также демонстрирует полное перемешивание пленок Ge и Cu, но при более равномерном распределении элементов по глубине. Концентрация Ge находится на уровне 20% по всей толщине исследованной пленки.

Из рентгенограммы образца, обработанного в потоке атомарного водорода при  $t = 1$  мин (рис. 1, b), следует, что при малых длительностях обработки существенное количество Cu и Ge находятся в химически не связанном состоянии, что коррелирует с данными, полученными методом ЭОС. Однако даже при отсутствии существенной взаимодиффузии Ge и Cu на рентгенограмме появляется пик, соответствующий фазе  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ .

Увеличение длительности обработки образцов Cu/Ge/*i*-GaAs в потоке атомарного водорода ( $t = 5$  мин, рис. 2, b) приводит к уменьшению интенсивности пиков, соответствующих элементарным Ge и Cu и увеличению интенсивности пиков фазы стехиометрического соединения  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ . Это свидетельствует о том, что при времени обработки  $t = 5$  мин хоть и не достигается более равномерное распределение элементов Ge и Cu по толщине пленки, тем не менее химическая реакция образования соединения протекает успешно и приводит к увеличению содержания фазы  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  в образцах.

Контрольный образец, полученный вакуумным отжигом (рис. 3, b), имеет рентгенограмму, подобную той, которая характерна для образца, полученного обработкой в потоке атомарного водорода в течение  $t = 5$  мин (рис. 2, b).

Следует отметить, что изменение очередности напыления пленок Ge и Cu на подложки *i*-GaAs при обработке образцов в потоке атомарного водорода не приводило к существенным изменениям в закономерностях протекания процессов образования сплошной поликристаллической пленки, содержащей фазу  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ .

Для уточнения картины взаимодействия пленок Cu и Ge были проведены микроскопические исследования поперечного сечения исходных образцов Cu/Ge/*i*-GaAs, а также образцов после контрольного вакуумного отжига и после обработки в атомарном водороде в течение

$t = 5$  мин. Результаты электронной микроскопии показали, что для исходного образца  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  четко видна граница раздела двух пленок  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$ . После термической обработки в вакууме ( $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  мин) происходит взаимодиффузия пленок, приводящая к образованию поликристаллической пленки с вертикально ориентированными зернами, подобных зернам, полученным в работе [15]. Обработка образца  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  в атомарном водороде при комнатной температуре при  $t = 5$  мин приводит к результату, аналогичному результату, полученному на контрольном образце с вакуумным отжигом. Наблюдается формирование поликристаллической пленки с вертикально ориентированными зернами со средним размером 100–150 нм.

Результаты, представленные на рис. 1–3, хорошо коррелируют друг с другом и свидетельствуют о том, что при обработке образцов  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  в потоке атомарного водорода при комнатных температурах происходит взаимная диффузия  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$ , которая сопровождается формированием соединения  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ , имеющего поликристаллическую структуру.

Также было проведено исследование зависимости удельного сопротивления  $\rho$  тонкой пленки  $\text{Cu}/\text{Ge}$  от времени обработки образцов  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  в потоке атомарного водорода при комнатной температуре. Содержание  $\text{Ge}$ ,  $N_{\text{Ge}}$  в образцах варьировалось в диапазоне от 20 до 35 ат%. Результаты исследования показали, что увеличение времени обработки образцов от  $t = 5$  до 30 мин приводит к постепенному увеличению значения удельного сопротивления тонкой пленки, независимо от величины  $N_{\text{Ge}}$ . При этом для всех времен обработки минимальное значение  $\rho$  наблюдается для образцов с содержанием  $\text{Ge}$  на уровне 20–25%, что близко к стехиометрическому составу, характерному для  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  соединения.

Минимальное значение удельного сопротивления пленки составило  $\rho \approx 4.5$  мкОм·см и наблюдалось для образцов с  $N_{\text{Ge}} = 20\text{--}25$  ат% и  $t = 5$  мин. Значение удельного сопротивления пленки образца с аналогичной величиной  $N_{\text{Ge}}$ , но сформированного вакуумным отжигом при температуре  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение  $t = 30$  мин, составило  $\rho = 7.0$  мкОм·см. Полученные данные согласуются с результатами работы [13], в которой значение удельного электрического сопротивления пленки соединения  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  с содержанием  $\text{Ge}$  в системе порядка 27–30 ат% после вакуумной термообработки при  $T = 400^\circ\text{C}$  и  $t = 30$  мин составило  $\rho \approx 5\text{--}6$  мкОм·см.

Таким образом, исходя из полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод о стимулирующем характере воздействия обработки в потоке атомарного водорода как на взаимодиффузию  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$ , так и на химическую реакцию образования  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  соединения в образцах  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$ . Активация данных процессов, согласно данным работ [8–11], может быть обусловлена энергией, которая выделяется при рекомбинации атомов водорода на поверхности образцов  $\text{Cu}/\text{Ge}/\text{GaAs}$ .

## 4. Заключение

Установлено, что обработка образцов  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  в потоке атомарного водорода с плотностью  $j = 10^{15}$  ат·см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> в течение времени  $t \geq 2.5$  мин при комнатной температуре приводит к взаимодиффузии атомов  $\text{Cu}$  и  $\text{Ge}$  и формированию поликристаллической пленки с преобладанием стехиометрической фазы  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  соединения. Пленка состоит из вертикально ориентированных зерен со средним размером 100–150 нм. Минимальное значение удельного сопротивления поликристаллической пленки при содержании  $\text{Ge}$  на уровне 20–25 ат% составляет  $\rho \approx 4.5$  мкОм·см. Активация диффузионных процессов, а также процесса образования химического соединения  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  может быть обусловлена энергией, которая выделяется при рекомбинации атомов водорода на поверхности образцов  $\text{Cu}/\text{Ge}/i\text{-GaAs}$  в процессе обработки образцов.

Авторы работы выражают благодарность коллективам Научно-образовательного центра „Нанотехнологии“ Томского университета систем управления и радиоэлектроники и Научно-производственного комплекса „Микроэлектроника“ АО «Научно-производственная фирма „Микран“» за участие и помощь в работе, а также сотрудникам Национального исследовательского Томского политехнического университета И.А. Шулепову и А.А. Качаеву за проведение измерений методами ОЭС и РФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение № 14.577.21.0204 от 27.10.15).

## Список литературы

- [1] Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов. *Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле* (М., Энергоатомиздат, 2000).
- [2] *Водород в металлах*, под ред. Г. Алефельда, И. Фелькеля. (М., Мир, 1978) т. 1.
- [3] В.А. Эльтеков. *Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Компьютерное моделирование* (М., изд-во Моск. ун-та, 1976).
- [4] S.J. Pearton, A.Y. Polyakov. *Chem. Vapor Deposition*, **16**, 266 (2010).
- [5] C.H. Seager, S.M. Mayers, A.F. Wright, D.D. Koleske, A.A. Allerman. *J. Appl. Phys.*, **92** (12), 7246 (2002).
- [6] S.M. Mayers, A.F. Wright, G.A. Petersen, C.H. Seager, W.R. Wampler, M.H. Crawford, J. Han. *J. Appl. Phys.*, **88** (8), 4676 (2000).
- [7] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, K.H. Baik, S.J. Pearton, B. Luo, F. Ren, J.M. Zavada. *J. Appl. Phys.*, **94** (6), 3960 (2003).
- [8] В.А. Лавренко. *Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел* (Киев, Наук. думка, 1973).
- [9] Е.Л. Жавжаров, Г.А. Бялик, В.М. Матюшин. *Письма в ЖТФ*, **33** (13), 64 (2007).
- [10] В.М. Матюшин. *ФТП*, **35** (3), 301 (2001).
- [11] В.М. Матюшин. *ЖТФ*, **69** (7), 73 (1999).

- [12] A.I. Kazimirov, E.V. Erofeev, V.A. Kagadei. Proc. SPIE, 8700, 870005-1 (2013).
- [13] M.O. Aboelfotoh, M.J. Bradu. L. Krusin-Elbaum. United States Patent 5288456.
- [14] V.A. Kagadei, D.I. Proskurovsky. United States Patent 6765216.
- [15] M.O. Aboelfotoh, S. Oktyabrsky, J. Narayan. J. Mater. Res., **12** (9), 2325 (1997).

Редактор А.Н. Смирнов

### Low resistance $\text{Cu}_3\text{Ge}$ compounds formation by the low temperature treatment of Cu/Ge system in atomic hydrogen flow

E.V. Erofeev<sup>+</sup>, A.I. Kazimirov<sup>+</sup>, I.V. Fedin<sup>+</sup>, V.A. Kagadei<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,  
634050 Tomsk, Russia

<sup>\*</sup> Research & Production Company Micran,  
634041 Tomsk, Russia

**Abstract** The research deals with the regularities for  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  compound formation under the low temperature treatment of a double-layer Cu/Ge system deposited on an *i*-GaAs substrate in atomic hydrogen flow. The treatment of a Cu/Ge/*i*-GaAs system with layer thicknesses, respectively, of 122 and 78 nm, in atomic hydrogen with a flow rate of  $10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  for a duration of 2.5–10 min at room temperature, leads to an interdiffusion of Cu and Ge and formation of a polycrystalline film containing stoichiometric phase  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ . The film consists of vertically oriented grains of dimensions 100–150 nm and has a minimum specific resistance of  $4.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ . Variation in the treatment duration of Cu/Ge/*i*-GaAs samples in atomic hydrogen affects Cu and Ge distribution profiles, the phase composition of films formed, and the specific resistance of the latter. As observed,  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  compound synthesis at room temperature demonstrates the stimulative effects characteristic of atomic hydrogen treatment for both Cu and Ge diffusion and for the chemical reaction of  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  compound generation. Activation of these processes can be conditioned by the energy released during recombination of hydrogen atoms adsorbed on the surface of a Cu/Ge/*i*-GaAs sample.