

Исследование формирования омических контактов Au/Mo/Ti с пониженным сопротивлением к эпитаксиальным слоям алмаза *p*-типа

© М.Н. Дроздов,¹ Е.В. Демидов,¹ Ю.Н. Дроздов,¹ С.А. Краев,¹ В.И. Шашкин,¹ Е.А. Архипова,¹ М.А. Лобаев,² А.Л. Вихарев,² А.М. Горбачев,² Д.Б. Радищев,² В.А. Исаев,² С.А. Богданов²

¹ Институт физики микроструктур РАН,
607680 Нижний Новгород, Россия

² Институт прикладной физики РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: drm@ipm.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 18 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 18 декабря 2018 г.

Принято к публикации 6 июня 2019 г.

Изучено формирование омических контактов Au/Mo/Ti к эпитаксиальным пленкам алмаза *p*-типа. Исследовано влияние отжига на электрические и структурные свойства контактов. Показано, что при быстром термическом отжиге внешний слой золота защищает контактную систему от окисления вплоть до температуры 850°C в отличие от упрощенной системы Au/Ti, распространенной в современных работах. В структурах Au/Ti без слоя Mo после высокотемпературного отжига происходит эффективная диффузия титана в слой золота, что снижает его защитные свойства и ускоряет процесс диффузии кислорода к границе с алмазом. Окисление контактной области Ti/C блокирует формирование проводящего слоя карбида титана с высокой адгезией на границе с алмазом. Сопоставлена роль различных факторов в снижении контактного сопротивления: отжига для формирования карбида титана, сильного легирования алмаза атомами бора и кристаллического совершенства эпитаксиальных подложек алмаза. Для легированных эпитаксиальных пленок, выращенных на подложках качества „single sector“, получены неплавные омические контакты с рекордным контактным сопротивлением $4 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Ключевые слова: алмазы, омические контакты, карбиды, окислы.

DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48493.434-18

Введение

Исследования формирования омических контактов к алмазу начаты более 30 лет назад, однако до сих пор эта задача остается актуальной для применения алмаза в полупроводниковой электронике [1,2]. Алмаз является широкозонным материалом, к которому не удается применить инженерию работы выхода металлов для создания омических контактов с низкой высотой барьера. Кроме того, дополнительную трудность создает отсутствие сплавов эвтектики металлов с углеродом с низкой температурой плавления, низкий коэффициент диффузии металлов в алмазе, а также конкурирующий механизм аморфизации и графитизации алмаза при термическом отжиге. Это затрудняет формирование контактов с низким контактным сопротивлением и с высокой адгезией, стабильных при рабочих температурах 400–500°C. В настоящее время основными методами создания омических контактов к алмазу *p*-типа являются сильное легирование контактной области атомами бора с концентрацией выше 10^{20} cm^{-3} [3–7] и использование карбидообразующих металлов [8–13]. Сильное легирование позволяет существенно снизить ширину барьера на границе металл–алмаз и обеспечить эффективный туннельный механизм протекания

тока через контакт, хотя и не изменяет высоту этого барьера. Впервые данный метод был предложен в работе [4], для легирования использовался процесс ионной имплантации бора с высокой дозой. Детальное исследование процессов легирования и графитизации алмаза, параллельно происходящих при имплантации и высокотемпературном отжиге, проведено в работах [5,6]. В этих работах изучались поликристаллические слои алмаза, выращенные химическим осаждением из газовой фазы (Chemical vapor deposition, CVD) на подложках Si. Основные представления оказываются справедливыми и для эпитаксиальных монокристаллических слоев алмаза [7].

В качестве материала, обеспечивающего непосредственный контакт с алмазом, естественным оказался выбор металлов, образующих химическое соединение с углеродом — карбиды. Использовались металлы с максимальным отрицательным значением свободной энергии для карбида — Ti, Mo, Ta, W. Такой подход позволяет существенно снизить контактное сопротивление — в 10^3 – 10^4 раз для слаболегированного алмаза и в ~ 10 раз для сильнолегированного [9,10]. Кроме того, возникновение карбидов на границе раздела металл–алмаз улучшает адгезию контактов к поверхности ал-

маза. Роль карбидов в снижении контактного сопротивления долгое время оставалась неясной. В ранних работах [8] предполагалось возникновение карбидов в виде нанокристаллов, которые могут легировать алмаз или снижать высоту барьера. Позже было установлено, что формирование карбидов на границе металла с гладкой поверхностью алмаза носит планарный характер и обеспечивает снижение высоты барьера до 0.4–0.6 eV [10,14,15]. При этом механизм протекания тока через барьер носит термополевой характер. Вместе с тем в литературе до сих пор имеется ряд спорных вопросов об условиях и процессе возникновения карбидов между слоями металла и алмазом в ходе реакции в твердой фазе. Прежде всего, очень сильно различаются требуемые температуры для одних и тех же металлов. В ряде работ сообщается о формировании TiC на поверхности алмаза сразу после напыления Ti на алмаз без дополнительного отжига [8]. В работах [11,16,17] указываются температуры от 400 до 750°C. Для Mo требуемый диапазон также варьирует от 600 [9] до 950°C [12]. Существенно отличаются данные о толщине слоя карбида — от единиц до десятков нанометров [11], и его местоположения — в металле в результате диффузии атомов углерода, или, напротив, в алмазе при диффузии атомов металла [11]. На наш взгляд, эти различия связаны с разным составом и качеством поверхности алмаза, использованного в приведенных работах. Первоначально это были поликристаллические слои алмаза с большим количеством границ зерен и образцы натурального алмаза с поверхностью „ювелирного качества“. Лишь сравнительно недавно появились эпитаксиальные монокристаллические слои алмаза с хорошо контролируемой поверхностью „полупроводникового качества“. В частности, о роли состояния поверхности свидетельствуют результаты работы [7] — напыление слоя Ti после распыления поверхности монокристаллического алмаза ионами аргона образует карбид TiC без дополнительного отжига. Еще одним источником неопределенности во многих работах является неконтролируемое проникновение кислорода к границе алмаза в процессе отжига. В большинстве работ по контактам к алмазу использовался быстрый термический отжиг в потоке азота или аргона. Принято считать [11], что использование защитных слоев золота на поверхности контактных слоев будет препятствовать диффузии кислорода в контактные слои при отжиге. Тем не менее в работе [13] после отжига наблюдалось повышение концентрации кислорода вблизи границы с алмазом до десятков атомных процентов даже при наличии защитных слоев Au. Выше 750°C наблюдался резкий рост контактного сопротивления. Для традиционных полупроводниковых материалов на основе Si и A_3B_5 загрязнение контактных слоев кислородом лишь немного снижает проводимость и адгезию контактов. Однако для контактов к алмазу наличие кислорода может играть более существенную роль — приводить к

образованию окислов металлов и блокировать реакцию образования карбида при отжиге [16,17].

Минимальные значения контактного сопротивления омических контактов к алмазу (R_C) с использованием карбида титана и легирования бором на уровне 10^{21} cm^{-3} были получены уже в ранних работах 1990-х годов и составляли $(2-4) \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^2$. В современных работах о более низких значениях контактного сопротивления не сообщается. Можно отметить лишь работу [18], в которой для системы Au/Ti/алмаз было получено $R_C = 3 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$. В работе [18] использовался метод осаждения эпитаксиальных пленок в CVD реакторе с горячей нитью. Однако работа [18] — это материалы конференции, в которых приведено только общее описание технологии и эксперимента. Поэтому остается неясным, что способствовало снижению R_C на порядок для хорошо исследованной схемы металлизации. Более поздних журнальных работ авторы работы [18] по этой тематике не публиковали, как это следует из работы [2]. По-видимому, наименьшее значение контактного сопротивления к алмазу $\sim 2 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$ было получено в работах 90-х годов с использованием контактной системы Al/Si/SiC с варьируемой шириной запрещенной зоны [19–21] и Au/Ti/SiC, в которой формировался силицид титана [22]. Позже, однако, эти результаты не были повторены [23]. Насколько нам известно в современных работах подход металлизации на основе карбида кремния нашел применение только при формировании теплоотводов на основе алмаза [24].

В настоящей работе с использованием метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) исследуется распределение по глубине элементов контактов и примеси кислорода в контактной системе Au/Mo/Ti и его изменение при быстром термическом отжиге. Анализируется влияние отжига на контактное сопротивление и морфологию поверхности контактов. Сопоставляются защитные свойства слоя золота от окисления перехода титан–алмаз при отжиге двух контактных систем к алмазу — Au/Mo/Ti и Au/Ti. Исследуется роль различных факторов в достижении предельного значения контактного сопротивления лучше $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$: отжига, сильного легирования и кристаллического совершенства эпитаксиальных слоев алмаза.

Эксперимент

В настоящей работе изучается формирование омических контактов к эпитаксиальным алмазным пленкам, выращенным на монокристаллических подложках алмаза фирмы „Нью Даймонд Текнолоджи“ (г. Сестрорецк). Рост пленок проводился на разработанном нами CVD реакторе, в котором плазма СВЧ разряда поддерживалась в смеси H_2 - CH_4 излучением магнетрона на частоте 2.45 GHz [25]. Для легирования эпитаксиальных пленок атомами бора использовалась газовая смесь с дибораном H_2 - CH_4 - B_2H_6 , концентрация атомов бора в

Таблица 1. Концентрация NB в легированных слоях

№ структуры	Концентрация N_B , cm^{-3}
S04	$3 \cdot 10^{21}$
S26	$0.5 \cdot 10^{21}$
S09	$5 \cdot 10^{21}$
SS1	$2 \cdot 10^{21}$

алмазе составляла $N_B = (0.5-5) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Для исследований были выращены четыре структуры с тонкими сильнолегированными слоями — S04, S26, S09 и SS1. Концентрация N_B в этих структурах приведена в табл. 1, толщина легированных областей составляла около 5 nm.

Исследовалась система контактов Au/Mo/Ti/алмаз, толщина слоя Au составляла 100 nm, толщина слоев Mo и Ti варьировалась от 20 до 50 nm. Осаждение металлических слоев проводилось методом электронно-лучевого испарения на установке Amod 206 с криогенной откачкой. Термический отжиг контактов проводился на установке быстрого термического отжига в атмосфере высококачистого аргона Ar (99.999%). Измерение контактного сопротивления проводилось методом TLM (Transfer Length Method). Использовалась линейная геометрия линии TLM, включающая серию контактных площадок размером $70 \times 50 \mu\text{m}$, расположенных на расстояниях 8, 12, 20, 36, 68, 104 μm . Межа-структура линии TLM формировалась путем травления окружающей ее эпитаксиальной пленки алмаза до подложки на установке „Plasma Lab“ Oxford Instruments в кислородной плазме под защитой резиста. На каждом образце формировалось несколько линий TLM, и контактное сопротивление измерялось для каждой из них, в работе приводятся их средние значения. Измерения методом ВИМС проводились на установке TOFSIMS-5 с время-пролетным масс-анализатором. Распыление проводилось ионами Cs^+ с энергией 1 keV, зондирование — Bi_3^+ с энергией 25 keV. Глубина кратеров ВИМС определялась с использованием оптического профилометра Talysurf CCI-2000. При этом параллельно измерялись и полная толщина контактных слоев металла и шероховатость поверхности контактов. Эти измерения проводились как для исходной контактной системы, так и после каждого отжига.

Влияние отжига на контактное сопротивление и структурные свойства омических контактов

В табл. 2 приведены значения контактного сопротивления в образце S04, исходное и после двух отжигов: при 450°C в течение 5 min, и 850°C — 1 min. Для исходной структуры вольт-амперная характеристика (ВАХ) контактов была слабо нелинейная, после процессов отжига она оказывалась линейной. Табл. 2 показывает, что

после отжига при 450°C контактное сопротивление R_C снижается более чем на порядок. После отжига при 850°C R_C продолжает снижаться, достигается значение $4.9 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Отметим, что в настоящей работе наблюдается снижение R_C после отжига при 850°C в отличие от работы [13], где в диапазоне температур отжига от 500 до 750°C происходил рост R_C .

На рис. 1–3 приведены профили основных элементов Au, Mo, Ti и C в исходном состоянии и после отжигов. Эти профили получены при распылении ионами Cs и регистрации положительных вторичных ионов CsTi, CsMo, CsAu и Cs₂C. Профиль каждого элемента нормировался на сумму интенсивностей всех элементов. Такой режим измерения позволяет в значительной степени избежать влияния матричных эффектов ВИМС. Скорость распыления алмаза измерялась отдельно, она оказывается в пять раз ниже, чем для металлов. Поэтому для шкалы глубины анализа использовалась двуслойная модель, для которой время распыления переводилось в глубину анализа с разными скоростями распыления для области металлов и области алмаза. При этом переход Ti/C на уровне 0.5 (как видно из рис. 1–3) соответствует полной толщине контактного слоя, а полная глубина анализа — глубине кратера распыления ВИМС.

Исходная структура контактов (рис. 1) представляет собой отдельные слои Au, Mo и Ti с минимальным расплыванием границ и небольшой примесью углерода в слое Ti. После отжига при 450°C происходит диффузия Ti в слой Mo, слой Au при этом практически не изменяется (рис. 2). После отжига при 850°C диффузия Ti усиливается и распространяется и на слой Au (рис. 3). Перераспределение Ti в слой Au происходит в результате сочетания процессов диффузии и сегрегации титана к поверхности слоя Au, при этом вблизи поверхности возникает слой с составом, близким к $\text{Au}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}$, толщиной около 30 nm. Рис. 1–3 также показывают, что в процессе отжига происходит существенное возрастание ширины переходного слоя Ti/C, от 7.5 nm для исходной структуры до 13.8 nm при 450°C и 21 nm при 850°C.

На рис. 4–6 приведены профили нескольких отрицательных вторичных ионов в структуре S04 для разных температур отжига. Рис. 4 показывает профили интенсивности вторичных ионов изотопа кислорода ¹⁸O. Используется изотоп ¹⁸O, поскольку для основного изотопа ¹⁶O детектор вторичных ионов насыщается в отдельных областях структуры. В исходной структуре кислород присутствует в слоях Mo и Ti в концен-

Таблица 2. Контактное сопротивление в образце S04

Температура отжига	Контактное сопротивление, $\Omega \times \text{cm}^2$
Исходная структура	$6.9 \cdot 10^{-4}$
450°C	$2.8 \cdot 10^{-5}$
850°C	$4.9 \cdot 10^{-6}$

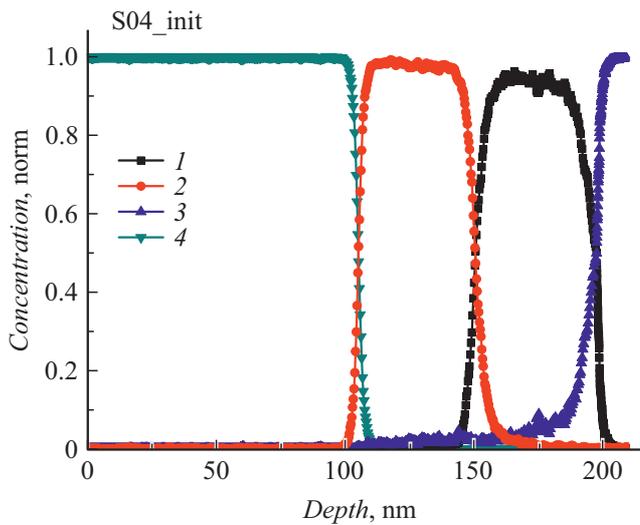


Рис. 1. Профили нормированных интенсивностей элементов в исходном образце S04: 1 — Ti, 2 — Mo, 3 — C, 4 — Au.

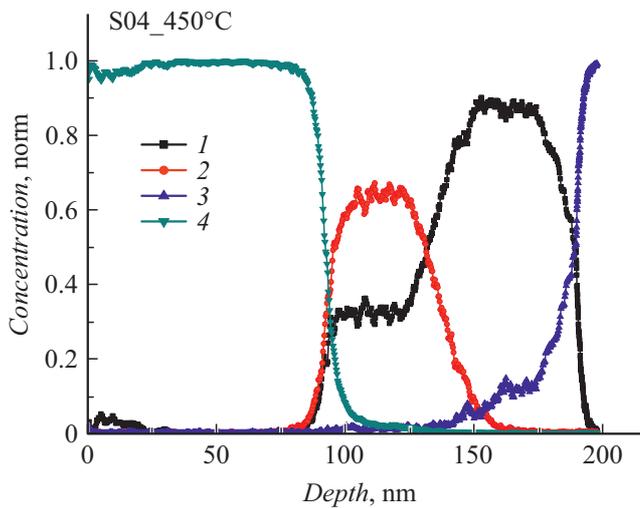


Рис. 2. Профили нормированных интенсивностей элементов в образце S04 после отжига при 450°C: 1 — Ti, 2 — Mo, 3 — C, 4 — Au.

трации нескольких атомных процентов. После отжига при 450°C происходит перераспределение кислорода из слоя Mo и переходной области Ti/C в слой Ti, который является, таким образом, внутренним геттером. Диффузия кислорода через слой Au незначительна. После отжига при 850°C происходит дополнительное перераспределение кислорода между слоями Mo и Ti (рис. 4). Полный интеграл концентрации кислорода в контактной области глубже 50 nm сохраняется. Кроме того, наблюдается заметная диффузия кислорода в слой золота на глубину 30 nm от поверхности. Дальнейшая диффузия кислорода в область контакта и к границе перехода Ti/C блокируется слоем Au. Отметим, что, согласно рис. 3, именно в этой поверхностной области

30 nm состав защитного слоя Au изменен на состав Au_{0.8}Ti_{0.2} в результате сегрегации Ti к поверхности.

На рис. 5 приведены профили кластерных вторичных ионов C₂Ti. Для большей наглядности шкала глубины отсчитывается от перехода Ti/C для каждой температуры отжига, интенсивности линий нормированы на их максимальное значение. В исходной структуре вторичные ионы C₂Ti регистрируются только вблизи перехода Ti/C. Такая комбинация элементов из двух соседних слоев возникает всегда в пределах глубины разрешения ВИМС. После отжига при 450°C профиль C₂Ti становится более широким, после отжига при 850°C на рис. 5 наблюдается хорошо выраженный участок с постоянной интенсивностью C₂Ti протяженностью около 20 nm. На наш взгляд, это является косвенным свидетельством возникновения фазы карбида титана после отжига. Ос-

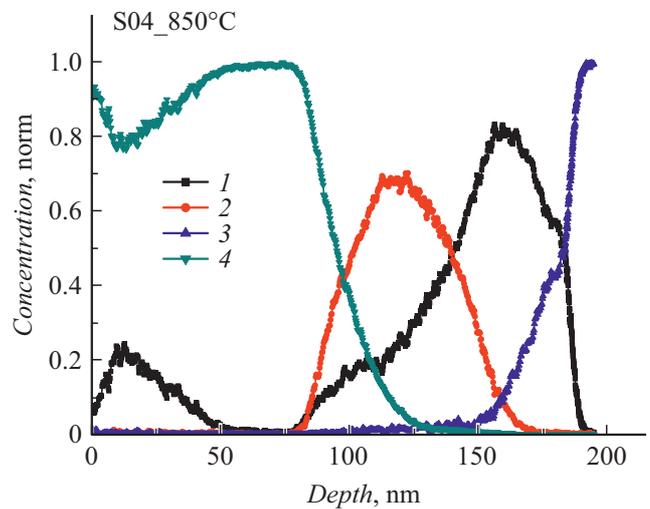


Рис. 3. Профили нормированных интенсивностей элементов в образце S04 после отжига при 850°C: 1 — Ti, 2 — Mo, 3 — C, 4 — Au.

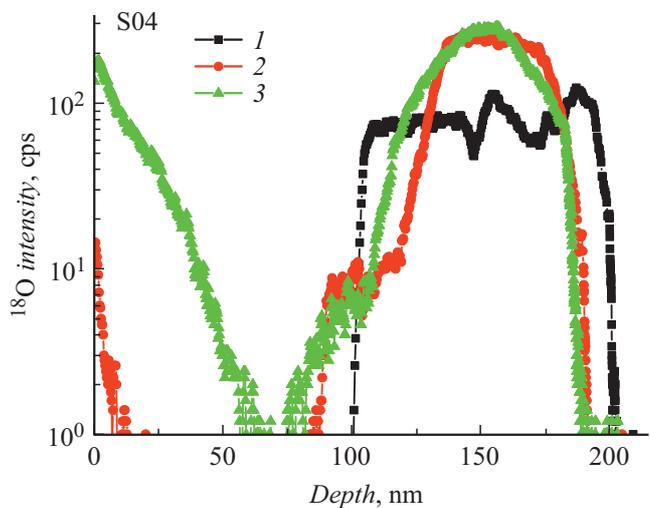


Рис. 4. Профили интенсивности вторичных ионов изотопа кислорода ¹⁸O в образце S04: 1 — исходный образец, 2 — отжиг при 450°C, 3 — отжиг при 850°C.

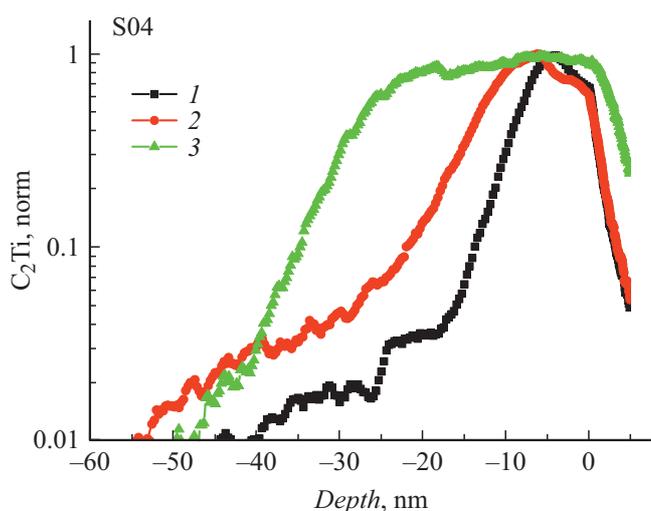


Рис. 5. Профили интенсивности кластерных вторичных ионов C_2Ti в образце S04: 1 — исходный образец, 2 — отжиг при $450^\circ C$, 3 — отжиг при $850^\circ C$.

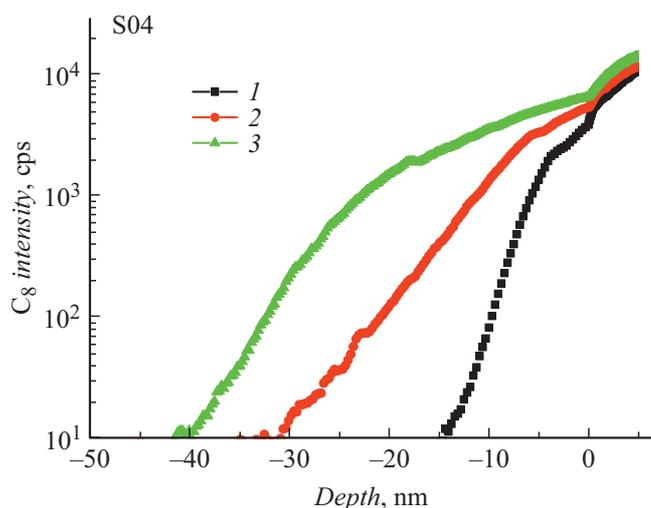


Рис. 6. Профили интенсивности кластерных вторичных ионов C_8 в образце S04: 1 — исходный образец, 2 — отжиг при $450^\circ C$, 3 — отжиг при $850^\circ C$.

новная часть области карбида титана после отжига при $850^\circ C$ находится в исходном слое Ti.

Дополнительную информацию о процессе диффузии углерода в слой Ti после отжига дает рис. 6, где приведены профили интенсивности кластерных вторичных ионов C_8 , глубина также отсчитывается от перехода Ti/C. Линия вторичных ионов C_8 используется, чтобы исключить насыщение детектора при регистрации вторичных ионов C_N с меньшим количеством атомов $N = 1-6$ с большой интенсивностью [26]. Профили C_8 дают более полную информацию о перераспределении атомов углерода, чем вторичных ионов CsM^+ (рис. 1–3), поскольку отрицательные вторичные ионы в алмазе имеют более высокую интенсивность и динамический диапазон. Рис. 6

Таблица 3. Ширина переходной области Ti/C и полная толщина контактных слоев в образце S04

Температура отжига	Ширина перехода Ti/C, nm	Полная толщина контактного слоя, nm
Исходная структура	7.7	197
$450^\circ C$	13.8	190
$850^\circ C$	21	184

показывает, что после отжига при $850^\circ C$ на профиле C_8 возникают два участка с различным наклоном. От 0 до -20 nm происходит медленный спад интенсивности C_8 , характерная длина спада на порядок L_{dec} составляет около 35 nm. От -25 до -40 nm спад интенсивности становится более быстрым, длина спада L_{dec} составляет 7 nm. Затянутая длина диффузии углерода в область Ti от 0 до -20 nm может свидетельствовать о проявлении механизма реакционной диффузии в твердой фазе, включающем формирование фазы карбида титана.

В табл. 3 приведены данные о ширине переходной области Ti/C, полученные из рис. 1–3. Эти данные находятся в хорошем соответствии с результатами рис. 5 и 6. Кроме того, в табл. 3 приведены данные о полной толщине контактных слоев, показывающие ее изменение при отжиге. Следует отметить, что исследование процесса отжига контактов в настоящей работе проводилось последовательно на одном и том же образце алмаза, и различная толщина контактов не может быть результатом случайного разброса для разных структур. Поэтому таблица показывает достаточно неожиданный результат — уменьшение толщины контакта после отжига. Это может свидетельствовать о формировании карбида титана с большей плотностью, чем исходного слоя Ti.

На наш взгляд, полученные в данном разделе результаты свидетельствуют о формировании фазы карбида титана вблизи перехода Ti/C после отжига. Наиболее явные свидетельства получены после отжига при $850^\circ C$. Измерения морфологии поверхности контактов с помощью оптического профилометра Talysurf CCI-2000 также показали, что шероховатость поверхности контактов не возрастает. Среднеквадратичная шероховатость S_Q близка к 1 nm как для исходной структуры, так и после отжигов при 450 и $850^\circ C$.

Отметим, что подобный анализ процесса отжига контактов Au/Ti к алмазу проводился в работе [11] методом электронной оже-спектроскопии с ионным распылением для послыогого анализа. Использовалась система контактов Au/Ti, хотя более правильным вариантом является система Au/(Pt, Mo)/Ti, в которой дополнительный слой Pt или Mo блокирует возможную диффузию Ti в Au [9]. Тем не менее упрощенная система контактов Au/Ti к алмазу используется и в современных работах [14,18,22]. По-видимому, для обеих этих систем защитная роль слоя Au от окисления при отжиге пред-

полагалась одинаковой. В настоящей работе изучается отжиг системы Au/Mo/Ti, результаты, полученные выше, позволяют провести прямое сравнение с результатами работы [11]. Использовались близкие температуры отжига — 450 и 750°C в работе [11], 450 и 850°C — в настоящей работе. Сразу отметим, что после отжига при 450°C в работе [11] наблюдается сильное перераспределение Ti в поверхностный слой толщиной 50 nm с почти полным замещением золота. В этот же слой у поверхности происходит сильная диффузия кислорода с образованием оксида титана. Интегральная концентрация кислорода в слое титана вблизи перехода Ti/C при этом не изменяется. В настоящей работе такие же результаты наблюдались только после отжига при 850°C, а при 450°C изменения были значительно слабее, диффузия титана ограничивалась частью слоя Mo. После отжига при 750°C в работе [11] происходит очень сильная взаимная диффузия Au и Ti — титан с большой концентрацией регистрируется в слое Au, золото проникает вплоть до перехода Ti/C. Во всем контактном слое регистрируется фаза оксида титана, концентрация кислорода возрастает не только у поверхности, но и вблизи контакта с алмазом. Кроме того, очень сильно возрастает шероховатость поверхности, и возникают кластеры TiO₂ на всю глубину контактного слоя. В настоящей работе после отжига при 850°C сохранялась гладкая поверхность с $S_Q < 1$ nm, титан регистрировался только в верхней части слоя золота. Проникновение кислорода к переходу Ti/C отсутствовало. Отметим также, что в работе [11] использовались слои золота разной толщины для этих исследований: 150 nm при отжиге 450°C и 250 nm — при 850°C. В настоящей работе использовался более тонкий слой золота — 100 nm, тем не менее его защитная роль оказалась более сильной, чем в работе [11]. Проведенное сравнение явно показывает, что для контактов Ti к алмазу использование слоя Au для защиты от окисления при высокотемпературном отжиге оказывается недостаточным и необходим дополнительный слой Mo (или Pt), который блокирует процессы диффузии титана в слой золота. При отсутствии такого дополнительного слоя эффективная диффузия титана в слой золота снижает его защитные свойства и ускоряет процесс диффузии кислорода и окисление контактной области Ti/C.

Отжиг контактов Mo/Ti/алмаз без защитного слоя Au

Как уже отмечалось, при формировании омических контактов к алмазу важную роль играет защита от окисления контактных слоев металлов. Наиболее однозначные исследования влияния кислорода на формирование карбидов металлов, и в том числе Ti, были выполнены при отжиге в условиях сверхвысокого вакуума с возможностью подачи кислорода в камеру [16,17]. В этих условиях роль дополнительных защитных слоев

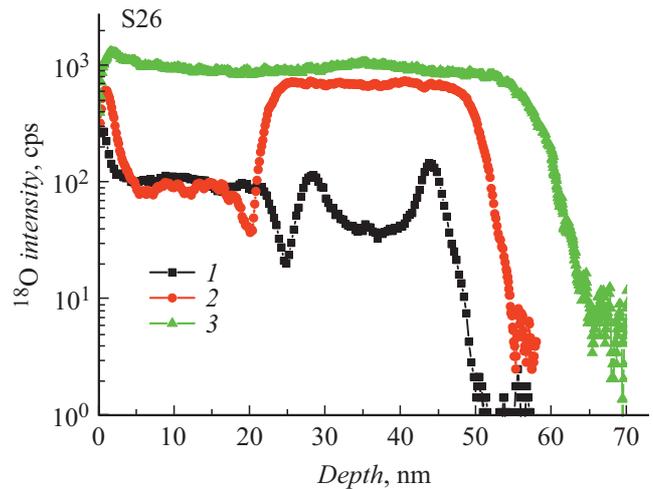


Рис. 7. Профили интенсивности вторичных ионов изотопа кислорода ¹⁸O в образце S26: 1 — исходный образец, 2 — отжиг при 450°C, 3 — отжиг при 850°C.

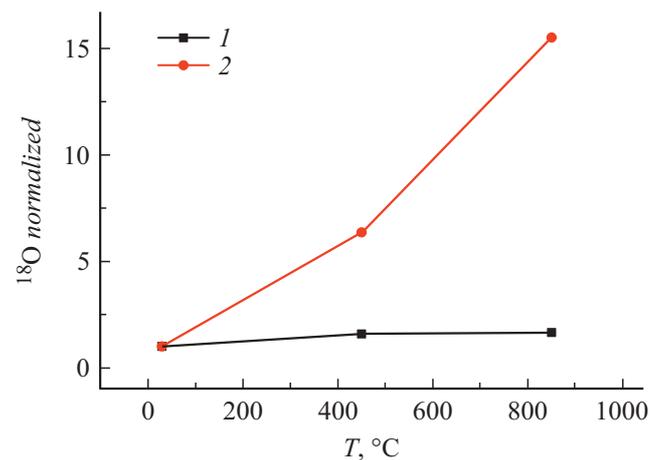


Рис. 8. Зависимость нормированной интегральной интенсивности кислорода от температуры отжига: 1 — S04, 2 — S26.

на поверхности Ti была несущественна. В цитированной выше работе [11] дополнительно исследовалось влияние отжига в нейтральной атмосфере смеси аргона и водорода на контакт Ti/алмаз без защитного слоя Au. После отжига при 450°C наблюдалось окисление слоя Ti и сильная диффузия кислорода к переходу Ti/C. Однако каких-либо отличий в профилях Ti и C, их ширина, или химического состава переходного слоя в сравнении с отжигом при наличии защитного слоя Au в работе [11] не наблюдалось. В настоящей работе проведен более полный анализ влияния отжига на структуру контакта Mo/Ti/алмаз без защитного слоя Au, включая окисление, диффузию углерода и формирование карбида титана.

Ниже исследуется влияние отжига на состав тестовой структуры Mo/Ti/алмаз (S26), условия отжига были идентичны отжигу структуры S04. На рис. 7 приведены профили интенсивности кислорода ¹⁸O в структуре S26

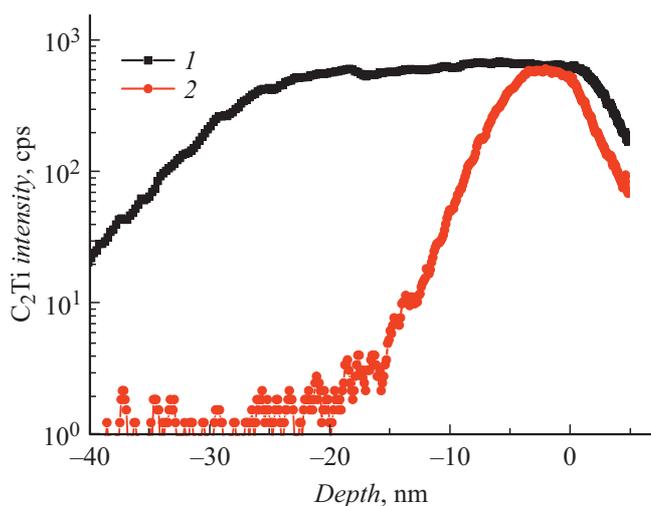


Рис. 9. Профили интенсивности кластерных вторичных ионов C_2Ti после отжига при $850^\circ C$: 1 — S04, 2 — S26.

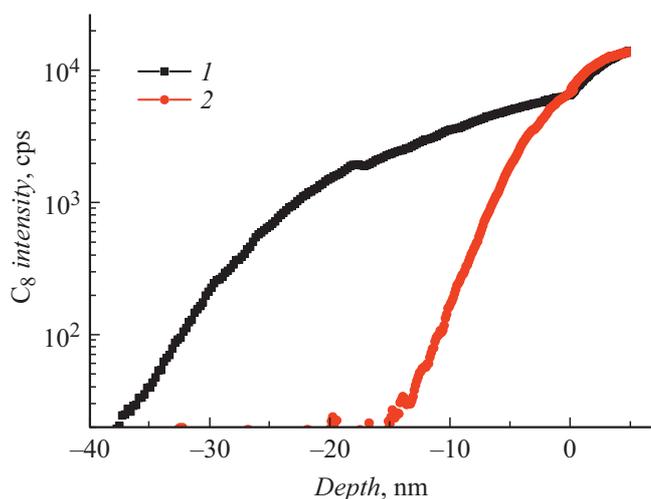


Рис. 10. Профили интенсивности кластерных вторичных ионов C_8 после отжига $850^\circ C$: 1 — S04, 2 — S26.

непосредственно после осаждения слоев Ti и Mo и после отжига при температурах $450^\circ C$ и $850^\circ C$. В исходном состоянии профиль ^{18}O близок к исходной структуре S04, концентрация примеси кислорода в слоях Ti и Mo не превышает нескольких атомных процентов. После отжига при $450^\circ C$ концентрация ^{18}O в слое Ti возрастает в 10 раз и слабо изменяется в слое Mo. После отжига при $850^\circ C$ концентрация кислорода повышается в обоих слоях Ti и Mo и оказывается практически однородной по глубине. На рис. 8 приведена зависимость от температуры отжига интегральной интенсивности кислорода в структурах S04 и S26, нормированной на концентрацию в исходной структуре. После отжига при $850^\circ C$ в структуре S04 интегральная концентрация кислорода слабо возрастает в 1.5 раза, в S26 — в 16 раз и составляет уже несколько десятков атомных процентов. Эти результаты по диффузии кислорода близки к результатам рабо-

Таблица 4. Полная толщина контактных слоев в образце S26

Температура отжига	Полная толщина контактного слоя, nm
Исходная структура	50
$450^\circ C$	54
$850^\circ C$	60

ты [11]. Слой Mo не препятствует диффузии кислорода в слой Ti.

На рис. 9 приведены профили кластерных вторичных ионов C_2Ti в структурах S04 и S26 после отжига при $850^\circ C$. Как уже отмечалось, профиль C_2Ti в S04 вполне естественно трактовать как формирование фазы карбида титана в области толщиной 20 nm вблизи перехода Ti/C. В S26 признаков формирования карбида титана на рис. 9 не наблюдается. Подобные отличия демонстрирует и рис. 10. В структуре S04 наблюдалось заметное перераспределение атомов углерода в слой Ti, что связывалось с процессом реакционной диффузии. В структуре S26 углерод практически не проникает в слой Ti.

Дополнительные отличия структуры S26 после отжига представлены в табл. 4, где приведено изменение полной толщины контактов в структуре S26 после отжига по измерениям оптического профилометра. Согласно табл. 4, толщина контактных слоев в структуре S26 возрастает после отжига в отличие от S04, где толщина уменьшалась. Рост толщины контактных слоев после отжига наблюдался и ранее [11], он связывался с „разбуханием“ слоя Ti из-за насыщения кислородом. Измерения с помощью оптического профилометра показали также возрастание шероховатости поверхности контактов в S26, более того, после отжига при $850^\circ C$ на контактных площадках наблюдаются проколы на всю толщину контактов до алмаза. Полученные результаты показывают, что окисление переходной границы Ti/C при отжиге блокирует формирование карбида титана в этой области. Образование TiO_2 на поверхности раздела изменяет и механические свойства контактов — приводит к расширению занимаемого объема и генерации напряжений в структуре контакта, что ведет к потере адгезии. Условия нейтральной атмосферы отжига в аргоне оказывается недостаточно, чтобы защитить контактные слои от окисления. Отметим, что вольт-амперные характеристики контактов линии TLM структуры S26 оставались нелинейными после отжига, поэтому контактное сопротивление не измерялось.

Роль легирования и качества алмаза

При формировании омических контактов к алмазу карбиды металлов играют важную роль в снижении контактного сопротивления, а также повышении механической прочности контактов. Однако для достижения

предельно низких значений контактного сопротивления наиболее важную роль играет сильное легирование алмаза, которое позволяет уменьшить ширину барьера и обеспечить эффективный туннельный механизм протекания тока. Как уже отмечалось, этим исследованиям посвящено много работ. Вместе с тем для туннельного протекания тока очень важным является качество поверхности легированного алмаза, прежде всего, атомарная гладкость и совершенство кристаллической структуры. В отличие от уровня легирования и формирования карбидов металлов, это обстоятельство редко выделялось как отдельный фактор при создании омических контактов. В настоящей работе проведено сопоставление влияния трех перечисленных факторов для достижения минимального значения контактного сопротивления. Обращено внимание на возможность формирования высококачественных неплавных омических контактов, важных при создании ряда типов полупроводниковых приборов.

Для этих исследований использовались три структуры с тонкими сильнолегированными слоями — S04, S09 и SS1, концентрация бора N_B в этих структурах приведена в табл. 1. Толщина легированных областей составляет около 5 нм. Максимальная концентрация бора была достигнута в структуре S09 — $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Насколько нам известно, это значение превышает максимальные значения N_B , достигнутые ранее как методами ионной имплантации [5–7], так и при эпитаксиальном росте [27]. По данным работы [27] при легировании N_B выше $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ качество эпитаксиальной пленки резко ухудшается и возникает большое число дефектов. Мы не обнаружили различия в качестве между структурами S09 ($N_B = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и S04 ($N_B = 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$). В отличие от работы [27] в настоящей работе выращивались тонкие легированные пленки. По-видимому, именно это дает возможность бездефектного роста пленок с $N_B > 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Структуры S04 и S09 выращивались на стандартных монокристаллических подложках алмаза, имеющих несколько секторов роста. Структура SS1 выращивалась на подложке качества „single sector“ с одним сектором роста. Кристаллическое качество подложки SS1 значительно выше, чем S04 и S09. Следует ожидать, что такое же соотношение кристаллического качества выполняется и для эпитаксиальных пленок, выращенных на этих подложках.

На этих структурах формировалась одинаковая контактная система Au/Mo/Ti и изготавливались одинаковые измерительные линии TLM. На рис. 11 приведены значения контактного сопротивления для структур S04, S09 и SS1 для разных температур отжига. Структура S04 изучалась в предыдущем разделе, для нее R_C монотонно снижается с ростом температуры отжига до $5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{см}^2$. Это связывалось с формированием карбида титана на переходе Ti/C и появлением дополнительного вклада термополевой эмиссии через барьер из-за снижения высоты барьера. В структуре S09 до отжига $R_C = 4 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{см}^2$, после отжига R_C не изменяется.

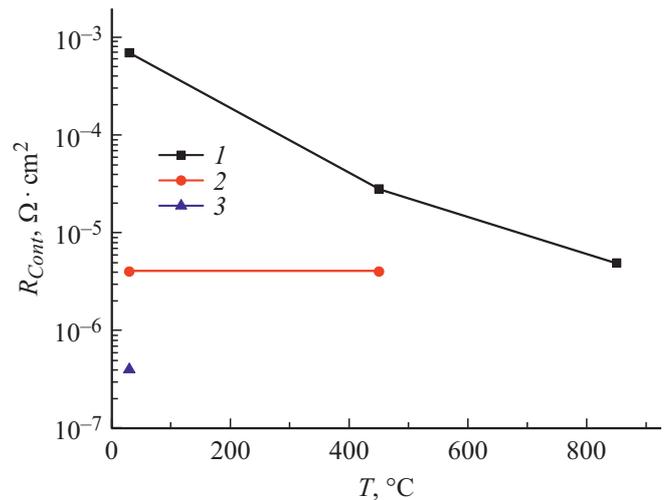


Рис. 11. Контактное сопротивление для разных температур отжига: 1 — S04, 2 — S26, 3 — SS1.

Таким образом, при повышении концентрации атомов бора в S09 туннельный механизм протекания тока через барьер становится более эффективным, чем в S04, где близкое значение R_C было достигнуто только после отжига. По-видимому, $R_C \sim 4 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{см}^2$ является предельным значением, которое может быть получено сочетанием высокого легирования и формирования карбида титана.

Рис. 11 также показывает, что в структуре SS1 без дополнительного отжига контактное сопротивление снижается еще в 10 раз и составляет $4 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{см}^2$. В структуре SS1 зависимость сопротивления между контактами от расстояния в TLM ячейке лежит на прямой линии с очень высокой точностью — коэффициент корреляции для линейной аппроксимации экспериментальных значений составляет 0.999. Полученное значение R_C является рекордным среди неплавных омических контактов к алмазу. Отметим, что подобные измерения проводились еще для нескольких эпитаксиальных структур, выращенных на моносекториальных подложках алмаза. Эти структуры легировались в диапазоне концентраций N_B от $1 \cdot 10^{21}$ до $1.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, более низком, чем в SS1. Тем не менее для всех этих структур R_C оказалось ниже $10^{-6} \Omega \cdot \text{см}^2$.

Таким образом, использование моносекториальных подложек алмаза позволяет существенно улучшить контактное сопротивление к легированным эпитаксиальным пленкам. Можно предположить, что результат работы [18] с минимальным контактным сопротивлением системы Au/Ti/алмаз $3 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{см}^2$ связан не с особенностями метода эпитаксиального роста — CVD с горячей проволокой, а с кристаллическим качеством подложки. Трудно выделить какой-то один параметр, отвечающий за кристаллическое совершенство таких подложек. Отметим лишь, что стандартные подложки алмаза еще не сопоставимы по качеству с подложками

традиционных полупроводников Si, GaAs. Они включают крупноблочную структуру с наклоном кристаллографических плоскостей отдельных блоков относительно поверхности слоя и разными условиями для вхождения примеси. Полученное значение $R_C \sim 4 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$ близко к лучшим значениям контактного сопротивления к пленкам монокристаллического алмаза, известным на сегодняшний день.

Выводы

В работе исследовано влияние различных факторов, обеспечивающих низкое контактное сопротивление омических контактов Au/Mo/Ti к алмазу на уровне $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Методом ВИМС исследовано влияние отжига на атомный состав контактных металлических слоев, особое внимание уделяется свойствам переходной области Ti-алмаз и изменению примеси кислорода. При наличии защитного слоя Au изменение концентрации кислорода в слоях металла после отжига при температуре 850°C незначительно, на переходе Ti/C наблюдаются особенности, — характерные для карбида титана, — повышенная диффузия углерода в слой Ti, и регистрируются кластерные вторичные ионы из элементов Ti и C в слое толщиной около 20 nm. Кроме того, после отжига при 850°C происходит заметное перераспределение титана к поверхности слоя Au в результате сочетания процессов диффузии и сегрегации, при этом вблизи поверхности возникает слой $\text{Au}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}$ толщиной около 30 nm. Структура контакта Au/Mo/Ti оказывается значительно более термостабильной, чем структура Au/Ti без дополнительного слоя Mo (ранее описанной в работе [11]). В структурах Au/Ti после отжига при температуре 450°C происходит эффективная диффузия титана в слой золота, при более высокой температуре 750°C происходит перемешивание слоев золота и титана, окисление слоя Ti и диффузия кислорода к переходу Ti/C. Эти результаты объясняют выводы ряда работ о росте R_C при отжиге при формировании омических контактов к алмазу.

Процесс быстрого термического отжига контактной системы Mo/Ti при отсутствии защитного слоя Au приводит к интенсивной диффузии кислорода в контакт и возрастанию концентрации кислорода в слоях металла более чем на порядок. На переходе Ti/C формируется слой окисла Ti, что блокирует формирование карбида титана. Формирование слоев карбида Ti сопровождается снижением полной толщины контакта. Напротив, окисление слоя Ti приводит к росту толщины контакта, потере адгезии и возникновению „проколов“ металла до алмаза.

Анализ влияния уровня легирования слоев алмаза и кристаллического совершенства подложек на контактное сопротивление проведен на серии тестовых эпитаксиальных пленок с тонкими слоями у поверхности толщиной 5–10 nm, легированных атомами бора в

диапазоне $10^{21} - 5 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$. Пленки с концентрацией $N_B = 5 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ имеют рекордную концентрацию, сохраняют кристаллическое качество и низкий уровень дефектов. Для концентрации ниже $3 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ термический отжиг до температур 450 и 850°C приводил к значительному снижению контактного сопротивления до $5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, что согласуется с известными результатами по формированию карбида титана при отжиге и его вкладу в снижение контактного сопротивления. Для концентрации $N_B = 5 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ формируется неуплавленной омический контакт с $R_C = 4 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$, дальнейший отжиг не снижает контактное сопротивление. Новые возможности улучшения омических контактов были получены с использованием моносекториальных подложек алмаза с более высоким кристаллическим качеством. Для эпитаксиальных пленок с легированием до $2 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$, выращенных на таких подложках, были получены неуплавленные омические контакты Au/Mo/Ti с рекордным сопротивлением $4 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Это показывает роль дополнительного фактора — кристаллического совершенства подложки в снижении контактного сопротивления, ранее о такой возможности не сообщалось.

Финансирование работы

Работа поддерживалась проектом РФФИ № 18-02-00565 в части развития методики ВИМС анализа углеродсодержащих материалов и РНФ № 17-19-01580 в части изготовления легированных эпитаксиальных пленок алмаза и отработки технологических методов формирования омических контактов для задач алмазной электроники.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Tsao J.Y., Chowdhury S., Hollis M.A., Jena D., Johnson N.M., Jones K.A., Kaplar R.J., Rajan S., Van de Walle C.G., Bellotti E., Chua C.L., Collazo R., Coltrin M.E., Cooper J.A., Evans K.R., Graham S., Grotjohn T.A., Heller E.R., Higashiwaki M., Islam M.S., Juodawlkis P.W., Khan M.A., Koehler A.D., Leach J.H., Mishra U.K., Nemanich R.J., Pilawa-Podgurski R.C.N., Shealy J.B., Sitar Z., Tadjer M.J., Witulski A.F., Wraback M., Simmons J.A. // Adv. Electron. Mater. 2018. Vol. 4. N 1. P. 1600501(1–49). DOI: 10.1002/aem.201600501
- [2] Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors / Ed. by Koizumi S., Umezawa H., Pernot J., Suzuki M. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Elsevier, 2018. 452 p.
- [3] Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 11. С. 1281–1308.
- [4] Prins J.F. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1989. Vol. 22. P. 1562–1564.
- [5] Kalish R. // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 117/118. P. 558–569.

- [6] Venkatesan V, Malta D.M., Das K., Belu A.M. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 2. P. 1179–1187.
- [7] Pinero J.C., Villar M.P., Araujo D., Montserrat J., Antunez B., Godignon P. // Phys. Status Solidi A. 2017. Vol. 214. N 11. P. 1700230 (1–7). DOI: 10.1002/pssa.201700230
- [8] Tachibana T., Williams B.E., Glass J.T. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. N 20. P. 11975–11981.
- [9] Nakanishi J., Otsuki A., Oku T., Ishiwata O., Murakami M. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 4. P. 2293–2298.
- [10] Yokoba M., Koide Y., Otsuki A., Ako F., Oku T., Murakami M. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. N 10. P. 6815–6821.
- [11] Viljoen P.E., Lambers E.S., Holloway P.H. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1994. Vol. 12. N 5. P. 2997–3005. DOI: 10.1116/1.587549
- [12] Moazed K.L., Zeidler J.R., Taylor M.J. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. N 5. P. 2246–2254.
- [13] Chen Y., Ogura M., Yamasaki S., Okushi H. // Semicond. Sci. Technol. 2005. Vol. 20. P. 860–863. DOI: 10.1088/0268-1242/20/8/041
- [14] Kono S., Teraji T., Kodama H., Ichikawa K., Ohnishi S., Sawabe A. // Diamond Related Mater. 2015. Vol. 60. P. 117–122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2015.10.028>
- [15] Zhao D., Li F.N., Liu Z.C., Chen X.D., Wang Y.F., Shao G.Q., Zhu T.F., Zhang M.H., Zhang J.W., Wang J.J., Wang W., Wang H.X. // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 443. P. 361–366. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.015>
- [16] Leroy W.P., Detavernier C., van Meirhaeghe R.L., Kellock A.J., Lavoie C. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. P. 063704 (1–5). DOI: 10.1063/1.2180436
- [17] Leroy W.P., Detavernier C., van Meirhaeghe R.L., Lavoie C. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 053714 (1–10). DOI: 10.1063/1.2561173
- [18] Ohmagari S., Matsumoto T., Umezawa H., Mokuno Y. // MRS Adv. 2016. Vol. 1. N 51. P. 3489–3495. DOI: 10.1557/adv.2016.471
- [19] Fang F., Hewett C.A., Fernandes M.G., Lau S.S. // IEEE Trans. on Electron Devices. 1989. Vol. 36. N 9. P. 1783–1785.
- [20] Werner M., Dorsch O., Baerwind H.-U., Obermeier E., Johnston C., Chalker P.R., Romani S. // IEEE Trans. on Electron Devices. 1995. Vol. 42. N 7. P. 1334–1351.
- [21] Werner M. // Semicond. Sci. Technol. 2003. Vol. 18. P. 41–46. DOI: 10.1088/0268-1242/18/3/306
- [22] Brandes G.R., Beetz C.P., Feger C.F., Wright R.W., Davidson J.L. // Diamond and Related Mater. 1999. Vol. 8. P. 1936–1943.
- [23] Civrac G., Msolli S., Alexis J., Dalverny O., Schneider H. // Electron. Lett. 2010. Vol. 46. N 11. DOI: 10.1049/el.2010.0803
- [24] Пат. РФ. RU 2 436 189 С1. Духновский М.П., Ратникова А.К., Федоров Ю.Ю. Металлизированная пластина алмаза для изделий электронной техники. Опубликовано: 10.12.2011 Бюл. № 34.
- [25] Vikharev L.A., Gorbachev A.M., Lobaev M.A., Muchnikov A.B., Radishev D.B., Isaev V.A., Chernov V.V., Bogdanov S.A., Drozdov M.N., Butler J.E. // Phys. Status Solidi RRL. 2016. Vol. 10. N 4. P. 324–327. DOI: 10.1002/pssr.201510453
- [26] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Лобаев М.А., Юнин П.А. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 7. С. 52–60. DOI: 10.21883/PJTF.2018.07.45885.17121
- [27] Alegre M.P., Araujo D., Fiori A., Pinero J.C., Lloret F., Villar M.P., Achatz P., Chicot G., Bustarret E., Jomard F. // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105. P. 173103 (1–5). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4900741>