

УДК 621.315.592

## Межфазные взаимодействия и особенности структурной релаксации в контактах $TiV_x-n-GaAs$ (InP, GaP, 6H-SiC), подвергнутых активным обработкам

© Н.С. Болтовец, В.Н. Иванов, Р.В. Конакова\*<sup>¶</sup>, Я.Я. Кудрик\*, О.С. Литвин\*, П.М. Литвин\*, В.В. Миленин\*

Государственное предприятие Научно-исследовательский институт „Орион“,  
03057 Киев, Украина

\* Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 18 ноября 2003 г. Принята к печати 26 ноября 2003 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований межфазных взаимодействий в контактах  $TiV_x-n-GaAs$  (GaP, InP, 6H-SiC), стимулированных внешними воздействиями: быстрой термической обработкой при температурах до  $1000^\circ C$ , микроволновой обработкой при  $f = 2.5$  ГГц гамма-квантами  $^{60}Co$  в интервале доз  $10^5-10^7$  рад. Рассмотрены возможные термические и атермические механизмы релаксации внутренних механических напряжений. Показана возможность формирования термостабильных границ раздела  $TiV_x$ -полупроводник  $n$ -типа (GaAs, GaP, InP, 6H-SiC).

### 1. Введение

Интерес к проблеме получения контактов, обладающих устойчивыми к воздействию высоких температур параметрами, значительно возрос при переходе к субмикронным размерам твердотельных приборов. Недавние работы [1,2], выполненные с использованием силицидов и нитридов тугоплавких металлов в системах контактной металлизации, дают обнадеживающие результаты по повышению их термической стабильности. Не менее привлекательными для решения отмеченной выше проблемы являются пленки на основе соединений тугоплавких металлов с бором. Благодаря специфике химических связей в этих материалах они сочетают высокую термическую стабильность, твердость и температуру плавления со свойствами, характерными для материалов с металлической связью [3].

Разработанные к настоящему времени методы получения боридов не только позволяют варьировать состав пленок в широком диапазоне при изменении структуры от аморфной до монокристаллической, но и хорошо вписываются в микроэлектронные технологии [3,4]. К наиболее перспективным методам получения боридов металлов можно отнести магнетронное напыление, позволяющее направленно изменять морфологию, электронную и атомную структуру напыленных слоев [3,5].

Несмотря на большие успехи в технологии получения слоев  $TiV_x$ , физические механизмы их взаимодействия с полупроводниковой подложкой не изучены до настоящего времени, как и тесно связанные с ними особенности возникновения и релаксации напряженно-деформированного состояния в таких пространственно неоднородных структурах.

В данной работе продолжены исследования, начатые в [6]. При этом основное внимание было уделено взаимо-

связи характера межфазных взаимодействий и процессов структурной релаксации в контактах  $TiV_x$ -полупроводник.

### 2. Образцы и методы исследований

Объектами исследования являлись структуры  $TiV_x-n-GaAs$  (GaP, InP, 6H-SiC). В качестве подложек использовались пластины  $10 \times 10$  мм монокристаллов GaAs, GaP, InP и 6H-SiC  $n$ -типа. Подложки GaAs, GaP и InP имели концентрацию свободных электронов  $(1-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , GaAs и GaP были легированы теллуром, InP специально не легирован. Подложки 6H-SiC были получены методом Лели и легированы азотом до  $(1-2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Толщины пластин GaAs, GaP и InP составляли  $\sim 350$  мкм, 6H-SiC  $\sim 420$  мкм.

На полупроводниковые поверхности, подвергнутые импульсной фотонной очистке, методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере  $Ag + N_2$  порошковых прессованных мишеней химического состава  $TiB_2$  наносились „металлические“ контакты толщиной 70–80 нм. Режим распыления  $TiB_2$  выбирался таким, чтобы напыленный слой по структуре был близок к аморфному. Контакты подвергались быстрому термическим отжигам (БТО) при  $T = 400, 600, 800, 1000^\circ C$  в атмосфере водорода в течение 60 с; сверхвысокочастотному (СВЧ) электромагнитному облучению в свободном пространстве при  $f = 2.5$  ГГц,  $P = 1.5 \text{ Вт/см}^2$ ;  $\gamma$ -облучению  $^{60}Co$  ( $E = 1.25 \text{ МэВ}$ ) дозами  $10^5-10^7$  рад.

Для изучения межфазных взаимодействий, а также особенностей релаксации напряженно-деформированного состояния в контактно-образующих парах использовался комплекс методов, включающих оже-спектроскопию в сочетании с ионным травлением ( $Ar^+$ ,  $E_i = 1 \text{ кэВ}$ ), рентгенофазный анализ, атомно-силовую микроскопию (АСМ). Остаточные механические напряжения измерялись рентгеновским методом [7].

<sup>¶</sup> E-mail: konakova@isp.kiev.ua

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

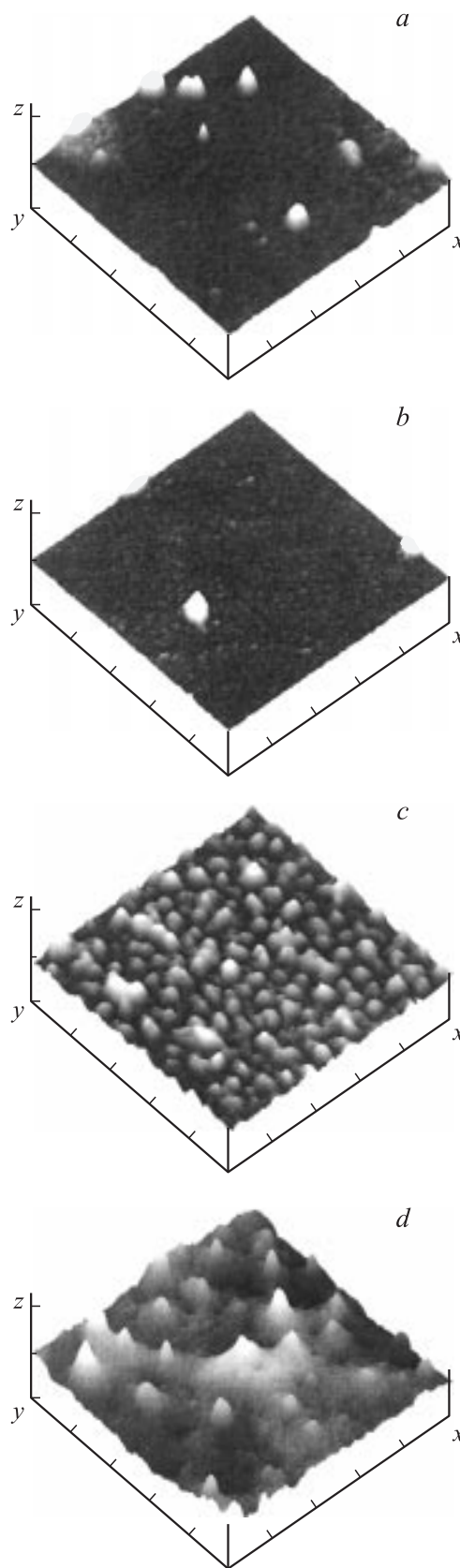
Тонкие пленки, напыленные на полупроводниковые подложки, как правило, находятся в напряженном состоянии, причинами которого являются различия их физико-механических характеристик, а также термические воздействия, которым они подвергаются в технологических процессах [8].

Для контактов  $TiB_x$  с различными полупроводниковыми подложками в таблице представлены значения деформации  $\varepsilon$  подложки в приконтактной области, вычисленные по экспериментально измеренным радиусам кривизны контактных структур [7]. Видно, что в исходном состоянии величины упругих деформаций в контактах возрастают в последовательности  $(TiB_x-6H-SiC)-(TiB_x-InP)-(TiB_x-n-GaAs)-(TiB_x-n-GaP)$  и не коррелируют с термическими и кристаллохимическими свойствами полупроводниковых подложек [9]. Последнее указывает на общность механизма возникновения напряженно-деформированного состояния в исследуемых объектах, по-видимому, связанного с особенностями структурно-фазовых превращений в пленках боридов титана и характером их взаимодействий с полупроводниковыми подложками разной природы [10].

В этом случае величины внутренних механических напряжений (ВМН) в контактных структурах должны зависеть от природы и интенсивности внешних воздействий, влияющих на структуру слоев  $TiB_x$  и процессы на границах раздела фаз. В качестве таковых в работе были использованы термические и атермические обработки. Вначале рассмотрим особенности межфазных взаимодействий на границе раздела металл-полупроводник и их связь с релаксационными процессами в контактах, подвергнутых термическим обработкам.

В таблице представлены данные по влиянию БТО в диапазоне  $400-1000^\circ C$  на величину внутренних напряжений, существующих в структурах при комнатной температуре. Как следует из таблицы, независимо от соотношения величин термических коэффициентов линейного расширения пленки  $TiB_x$  и различных полупроводниковых подложек и их структурных параметров величины ВМН с повышением температуры отжига уменьшаются. Причем для  $A^{III}B^V$  релаксационные процессы наиболее существенно выражены при отжигах вблизи  $600^\circ C$ , в то же время для  $SiC$  этот температурный порог смещается к более высоким температурам ( $\leq 1000^\circ C$ ), т.е. доминирующие факторы, определяющие релаксацию ВМН в контактах  $TiB_x-A^{III}B^V$  и  $TiB_x-SiC$ , различны.

На рис. 1 представлены АСМ-изображения поверхности GaAs после удаления слоя  $TiB_x$ , откуда видно, что граница раздела начинает существенно трансформироваться при температуре БТО  $600^\circ C$ . Наблюдаемые структурные изменения в локальных областях границы раздела  $TiB_x-GaAs$ , по-видимому, связаны с центрами флуктуационного зарождения или роста кристаллов в квазиаморфной пленке  $TiB_x$  (рис. 2 и 3).



**Рис. 1.** Морфология поверхности GaAs на границе раздела  $TiB_x-n-GaAs$ : *a* — исходный образец; *b, c, d* — после БТО при  $T = 400, 600, 800^\circ C$  соответственно. Масштаб по осям  $x$  и  $y$   $0.2 \mu m/дел.$ , по оси  $Z$  —  $20 \text{ nm}/дел.$

Деформации в контактах  $TiB_x-n-GaAs$  (InP, GaP, 6H-SiC) до и после внешних воздействий

Структура		$\epsilon$ $TiB_x-GaAs$	$\epsilon$ $TiB_x-InP$	$\epsilon$ $TiB_x-GaP$	$\epsilon$ $TiB_x-SiC$
БТО, 60 с	Исходный	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$
	400°C	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$
	600°C	$0.6 \cdot 10^{-5}$	$0.7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$
	800°C	$0.8 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$		$6 \cdot 10^{-6}$
	1000°C				$10^{-5}$
СВЧ $f = 2.5$ ГГц $P = 1.5$ Вт/см <sup>2</sup>	Исходный	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
	1 с	$2 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
	10 с	$0.7 \cdot 10^{-5}$	$0.7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
$\gamma$ - <sup>60</sup> Со рад	Исходный	$3.5 \cdot 10^{-5}$		$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$
	10 <sup>5</sup>	$3.5 \cdot 10^{-5}$		$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$
	10 <sup>6</sup>	$10^{-5}$		$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
	10 <sup>7</sup>	$0.5 \cdot 10^{-5}$		$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$

В местах роста кристаллитов напряжения релаксируют и возникающий градиент напряжения стимулирует поток атомов пленки к центрам кристаллизации с последующей их диффузией в подложку вдоль межфазной границы „включения“–полупроводник.

Структурные превращения в слоях  $TiB_x$  играют главную роль в процессах релаксации напряжений и в системах, подвергнутых атермическим обработкам, а именно СВЧ-облучению. Как видно из рис. 6, релаксация напряженного состояния в гетеропаре происходит за счет формирования островков определенной формы. СВЧ-излучение, взаимодействуя с тонким металлизированным слоем, разогревает его и способствует таким структурным перестройкам. Дальнейшая релаксация механических напряжений связана с коагуляцией этих островков и образованием упорядоченной полосчатой

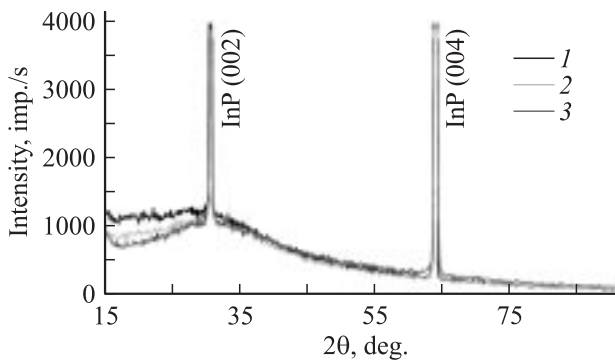


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы структуры  $TiB_x-n-InP$ : 1 — исходный образец; 2, 3 — после БТО при  $T = 400$  и  $800^\circ C$ .

Этот механизм релаксации ВМН подтверждается и данными послойного оже-анализа, проведенного на контактах  $TiB_x-InP$ . На рис. 4 представлены атомные распределения компонент контактной пары для различных режимов БТО. Действительно, усиление диффузионных процессов начинается при той же ( $600^\circ C$ ) температуре.

В отличие от группы контактов  $TiB_x-A^{III}B^V$ , для контактов  $TiB_x-n-6H-SiC$  не наблюдались изменения в распределениях компонент на межфазных границах вплоть до  $1000^\circ C$  (рис. 5, b, d). В то же время морфология пленочного покрытия претерпевает существенную трансформацию: появляется слабо выраженное упорядочение в зернистой структуре пленки  $TiB_x$  и возрастает доля куполообразных островков (рис. 5, a, c). Как было показано в [11], такие изменения в структурном состоянии пленочного покрытия способствуют снижению среднего уровня ВМН в структуре при их возможном возрастании в некоторых локальных областях границы раздела.

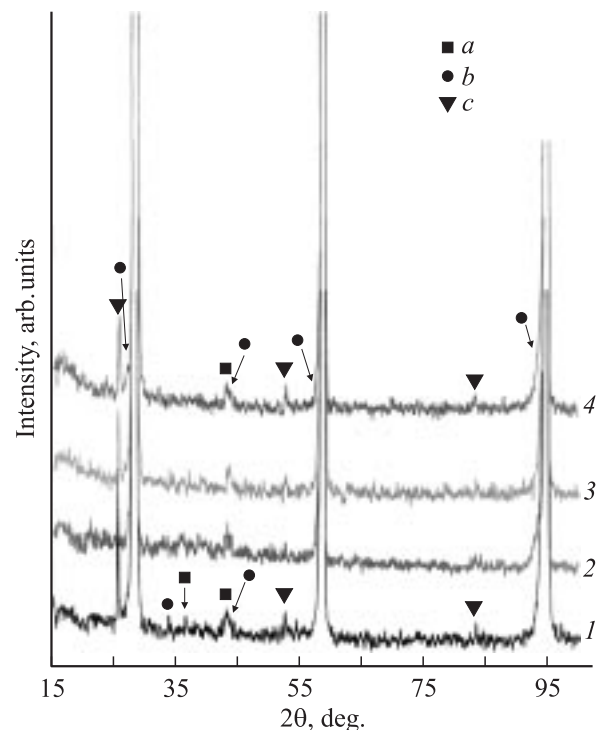
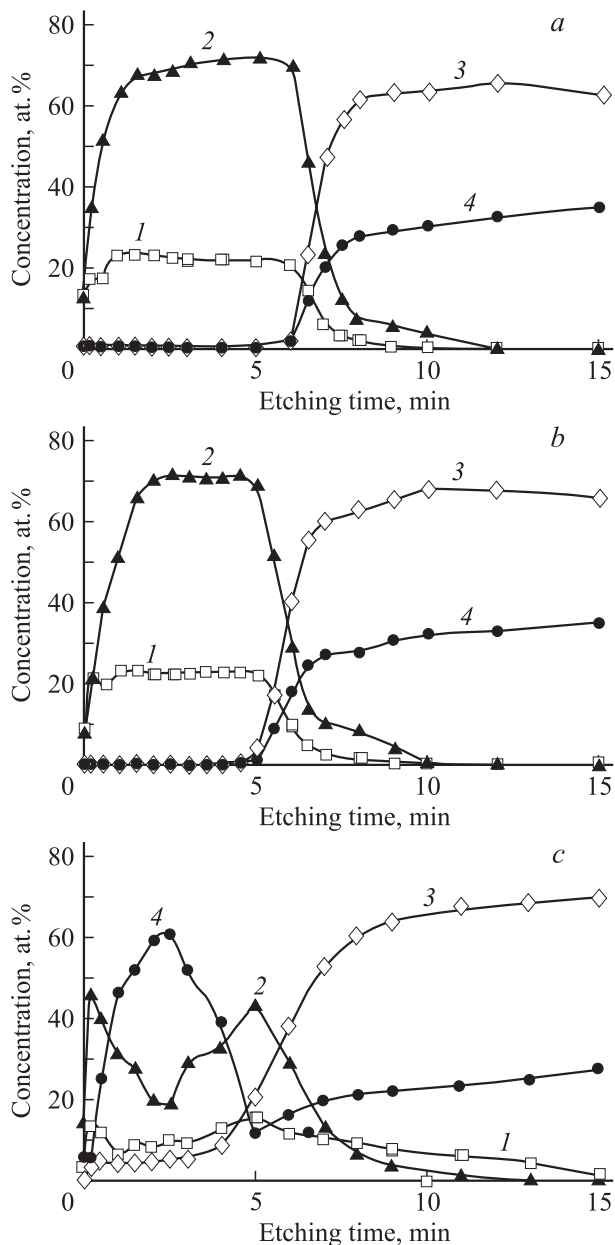


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы структуры  $TiB_x-n-GaP$ : 1 — исходный образец; 2, 3, 4 — после БТО при  $T = 400, 600, 800^\circ C$  соответственно. a —  $TiB$  ( $F43m$ ), b —  $TiB_2$  ( $P6/mmm$ ), c —  $TiO_2$  ( $I4_1/a$ ).

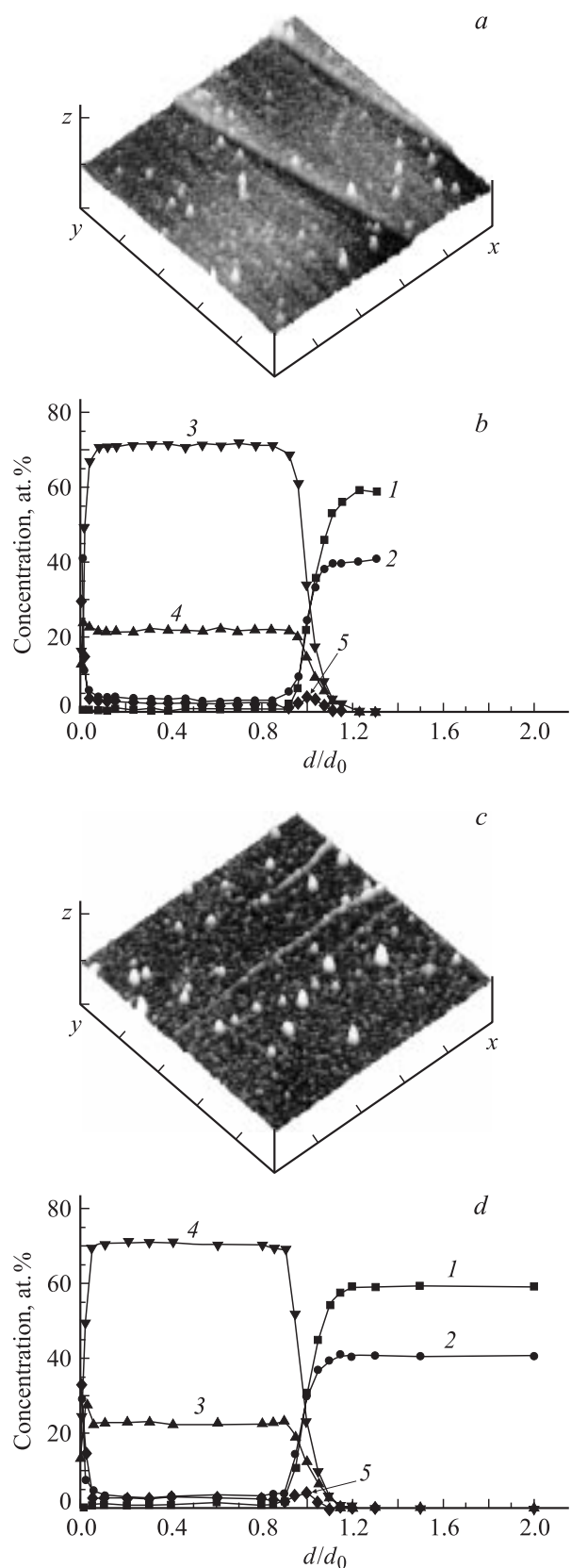


**Рис. 4.** Распределение компонентов в контактах  $TiB_x-n-InP$ : *a* — исходный образец; *b, c* — после БТО при  $T = 600, 800^\circ C$  соответственно. 1 — Ti, 2 — В, 3 — Р, 4 — In.

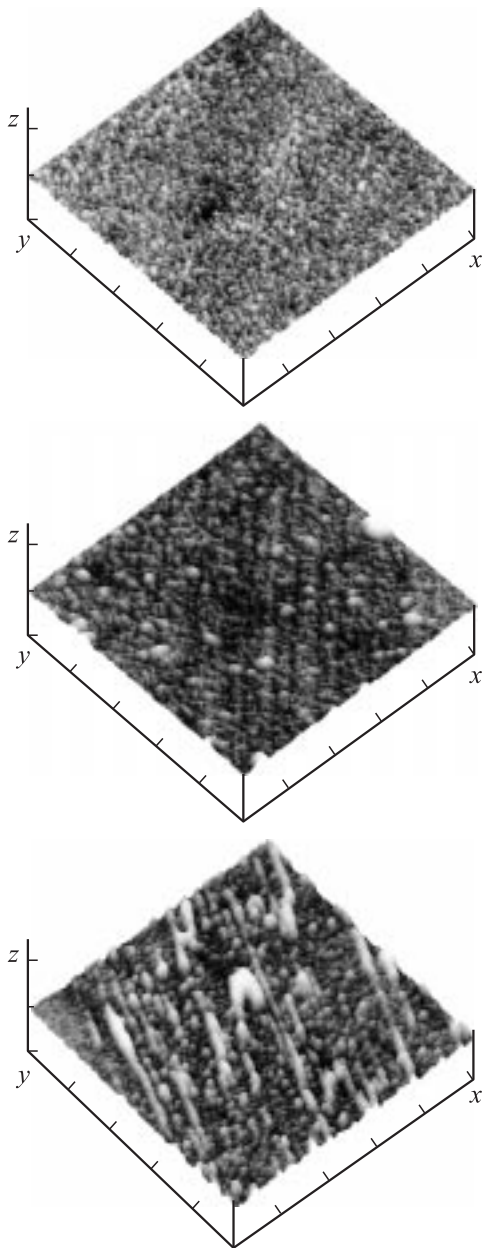
структуры (рис. 6, *c*). Механизм снижения собственных механических напряжений для данного случая подробно анализировался в [12].

Кроме того, нами было обнаружено, что эффекты релаксации наиболее сильно выражены в структурах  $TiB_x-n-GaAs$  и  $TiB_x-n-InP$ . В то же время уровень механических деформаций практически не изменился при СВЧ-воздействии на контакты  $TiB_x-n-GaP$  и  $TiB_x-n-6H-SiC$ . Однако в данном случае на поверхности полупроводников напылялись более тонкие слои боридов.

В работах [10,13–15] при изучении контактных структур, образованных элементарными металлами с полу-



**Рис. 5.** Морфология поверхности пленки  $TiB_x$  на  $n-SiC-6H$  и распределение компонентов в контактах  $TiB_x-n-SiC-6H$  до (*a, b*) и после БТО при  $T = 1000^\circ C$  (*c, d*). Масштаб по осям  $x$  и  $y$  —  $0.2 \mu m/дел.$ , по оси  $Z$  —  $20 \text{ nm/дел.}$  1 — Si, 2 — С, 3 — Ti, 4 — В, 5 — О.



**Рис. 6.** Морфология поверхности  $\text{TiB}_x$  на  $n\text{-GaAs}$ : *a* — исходный образец; *b, c* — после микроволновой обработки 10 и 60 с соответственно. Масштаб по осям  $x$  и  $y$  0,2 мкм/дел., по оси  $Z$  — 20 нм/дел.

проводниками, была показана еще одна возможность осуществления нетермической активации релаксации ВМН. Представленные в таблице результаты по изучению влияния  $\gamma$ -облучения  $^{60}\text{Co}$  на внутренние напряжения в структурах  $\text{TiB}_x$ -полупроводник  $n$ -типа подтверждают сделанные ранее выводы, в соответствии с которыми причинами релаксации напряжений являются радиационно-стимулированный массоперенос на межфазных границах металл-полупроводник [14].

Слабые изменения в напряженно-деформированном состоянии контактов на основе GaP и SiC могут быть

следствием их более сильного структурного несовершенства в приконтактных слоях полупроводников, для устранения которого требуются большие уровни радиационных воздействий.

Таким образом, выполненные комплексные исследования контактных структур, образованных  $\text{TiB}_x$  с соединениями  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и SiC, при термических и атермических воздействиях позволили выявить причины возникновения внутренних механических напряжений в этих структурах и факторы, влияющие на их релаксацию.

## Список литературы

- [1] L.M. Porter, R.F. Davis. Mater. Sci. Eng. B, **34**, 83 (1995).
- [2] A.G. Vasa, F. Ren, J.C. Zolper. Thin Sol. Films, **308–309**, 599 (1997).
- [3] Р.А. Андриевский. Успехи химии, **66** (1), 57 (1997).
- [4] Р.А. Андриевский. Успехи химии, **63** (5), 431 (1994).
- [5] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Соيفер, Д.В. Штанский. ФТТ, **39** (10), 1859 (1997).
- [6] Е.Ф. Венгер, В.В. Миленин, И.Б. Ермолович, Р.В. Конакова, В.Н. Иванов, Д.И. Войцеховский. ФТП, **33** (8), 948 (1999).
- [7] J.K. Codwod, A.T. Nagy, Z. Rek. Phys. St. Sol. A, **34** (2), 705 (1976).
- [8] Е.Ф. Венгер, М. Грендел, В. Данишка, Р.В. Конакова, И.В. Прокопенко, Ю.А. Тхорик, Л.С. Хазан. В сб.: Структурная релаксация в полупроводниковых кристаллах и приборных структурах, под ред. Ю.А. Тхорика (Киев, Феникс, 1994).
- [9] Физические величины. Справочник, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [10] С.А. Груша, Р.В. Конакова, В.В. Миленин, А.В. Наумовец, Б.А. Нестеренко, И.В. Прокопенко, Ю.А. Тхорик, Л.С. Хазан. Электрон. техн., сер. 2, полупроводн. приборы, № 5 (208), 68 (1990).
- [11] Н.С. Болговец, А.Б. Камалов, Е.Ю. Колядина, Р.В. Конакова, П.М. Литвин, О.С. Литвин, Л.А. Матвеева, В.В. Миленин, А.Е. Ренгевич. Письма ЖТФ, **28** (4), 57 (2002).
- [12] Е.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, Г.С. Коротченко, В.В. Миленин, Э.В. Руссу, И.В. Прокопенко. В сб.: Межфазные взаимодействия и механизмы деградации в структурах металл-InP и металл-GaAs, под ред. Р.В. Конаковой и Г.С. Коротченко (Киев, Книжная тип. науч. книги, 1999).
- [13] Е.Ф. Венгер, И.Б. Ермолович, В.В. Миленин, Р.В. Конакова, Г.Е. Чайка. Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. материаловедение, **В3** (75), 60 (1999).
- [14] J. Breza, M. Kadlecikova, R.V. Konakova, V.C. Lyarin, V.V. Milenin, V.A. Statov, Yu.A. Tkhorik. Appl. Phys. Lett., **67**, (10), 1462 (1995).
- [15] S.A. Grusha, L.S. Khazan, R.V. Konakova, S. Lany, V.V. Milenin, V. Nadazdy, V.A. Naumovets, B.A. Nesterenko, Yu.A. Tkhorik. Thin Sol. Films, **215**, 50 (1992).

Редактор Л.В. Беляков

**Interphase interactions and distinctive features of the structural relaxation in  $TiB_x\Pi$  ( $\Pi = GaAs, InP, GaP, 6H-SiC$ ) contacts subject to extensive treatments**

*N.S. Bolovets, V.N. Ivanov, R.V. Konakova\*, Ya.Ya. Kudrik\*, O.S. Litvin\*, P.M. Litvin\*, V.V. Milenin\**

State Enterprize Research Institute ORION,  
03057 Kiev, Ukraine

\* V.E. Lashkarev Institute  
of Physics of Semiconductors,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine