

Фазовые и структурные изменения в многослойных контактах к n -GaAs, стимулированные быстрыми термическими обработками

© Н.С. Болтовец, В.Н. Иванов, Р.В. Конакова*[¶], П.М. Литвин*, О.С. Литвин*,
В.В. Миленин*, И.В. Прокопенко*

Государственное предприятие Научно-исследовательский институт «Орион»,
Киев, Украина

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

(Получена 10 сентября 2002 г. Принята к печати 17 декабря 2002 г.)

Исследовались фазовые, структурные и электрофизические свойства многослойных контактных систем Au–Mo–TiB_x–AuGe–GaAs, используемых в технологическом процессе формирования диодов Ганна на основе GaAs. До и после быстрых термических обработок в атмосфере водорода при $T = 400, 600$ и 800°C в течение 60 с исследовались: фазовый состав и уровень остаточных механических напряжений методом рентгеновской дифракции; морфологические особенности поверхности пленок золота — методом атомно-силовой микроскопии; вольт-амперные характеристики в области слабого электрического поля. Показано, что вплоть до температуры отжига $T = 600^\circ\text{C}$ сохраняются буферные свойства TiB_x. Установлена роль внутренних механических напряжений в деградации омических контактов Au–Mo–TiB_x–AuGe–GaAs.

1. Введение

Формирование невыпрямляющих контактов является одной из важнейших задач создания полупроводниковых приборов. При изготовлении диодов Ганна из арсенида галлия в качестве контактного материала широко применяется эвтектический сплав золота с германием, металлизированный слоем никеля [1–8]. Золотогерманиевый сплав позволяет формировать невыпрямляющие контакты к арсениду галлия n -типа с концентрацией носителей выше 10^{13} см^{-3} . Для повышения долговечности подобных омических контактов используют различные технологические приемы: буферные металлические слои, препятствующие диффузии металла из верхнего слоя металлизации; формирование монокристаллической пленки GaAs с низким удельным сопротивлением между активным слоем GaAs и металлическим контактом; химически стойкие антидиффузионные слои на основе нитридов и боридов тугоплавких металлов. Однако, несмотря на это, проблема деградации многослойных контактов к диодам Ганна по-прежнему является актуальной.

Основными причинами, обуславливающими деградацию многослойных контактов, являются фазообразование и взаимодиффузия атомов — компонентов контакта, а также формирование неоднородных полей механических деформаций на границе раздела и в тонком приконтактном слое. Указанные явления в контактах металл–GaAs в некотором температурном интервале можно устранить, вводя в состав металлизации слои „чистых“ металлов или металлических соединений, которые характеризуются высокой термостойкостью и химической инертностью. Таким образом можно отодвинуть термический порог деградации контактов. Именно такие свойства имеют Mo и TiB_x.

Цель данной работы — исследование фазовых и структурных превращений под влиянием быстрого термиче-

ского отжига (БТО) на границе раздела и в слое металлизации омических контактов Au–Mo–TiB_x–AuGe–GaAs и их влияние на величину контактного сопротивления диода Ганна.

2. Методика эксперимента

Омические контакты изготавливались методом магнетронного распыления после фотонной очистки поверхности (100) эпитаксиальной структуры арсенида галлия n - n^+ - n^{++} -типа САГ-1Б. Послойно на последнюю наносились пленки Au толщиной 180, Ge — 20, TiB_x — 100, Mo — 20 и Au — 300 нм. При этом весовые соотношения Au и Ge выбирались не соответствующими эвтектике AuGe. Эпитаксиальные структуры имели активный слой GaAs n -типа толщиной 2–3 мкм и концентрацией носителей $(5–9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, буферный слой n^+ -GaAs толщиной 5–8 мкм и концентрацией носителей более $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, подложку n^{++} -GaAs толщиной 300–350 мкм и концентрацией носителей более $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. После нанесения металлизации для формирования омического контакта образцы отжигались при $T = 500^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода в течение 60 с. Такой отжиг активизирует проникновение атомов Ga в слой AuGe и атомов Ge в приповерхностную область GaAs, формируя n^+ -GaAs [9]. Для исследования термостойкости сформированных таким образом омических контактов последние подвергались БТО в атмосфере водорода в течение 60 с при температурах $T_{\text{анн}} = 400, 600$ и 800°C .

До и после БТО на тестовых структурах исследовались внутренние механические напряжения, фазовый состав и морфология поверхности. В зависимости от режимов БТО на прямых меза-структурах диодов Ганна диаметром 35 мкм измерялось сопротивление меза-структуры R и отношение прямого тока к обратному α , а также удельное контактное сопротивление ρ_k .

[¶] E-mail: konakova@isp.kiev.ua

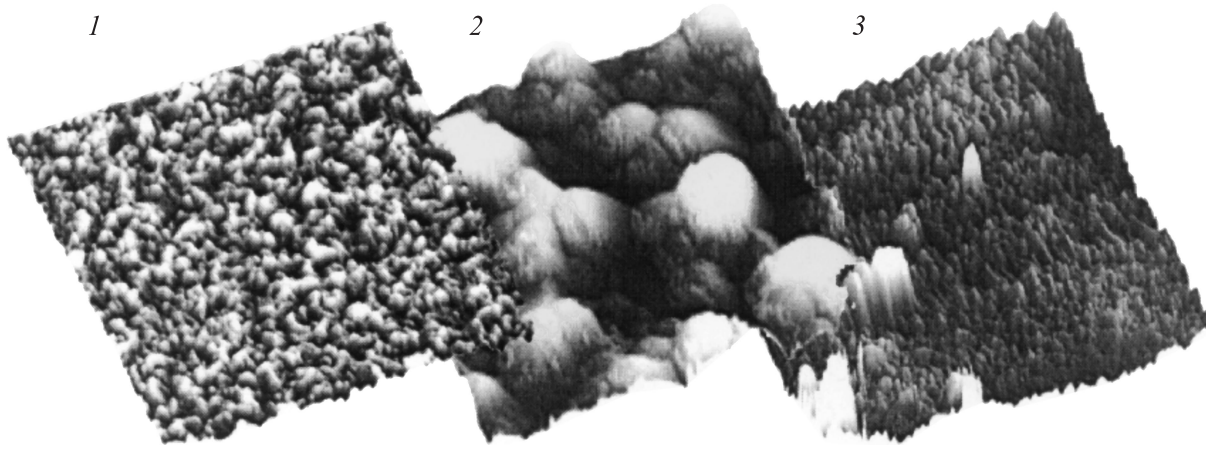


Рис. 1. Изменение морфологии поверхности пленки Au на структуре Mo-TiB_x-AuGe-GaAs вследствие быстрого термического отжига: 1 — исходный образец; 2, 3 — после отжига при температурах 600 и 800°C соответственно. Размер изображения 5 × 5 × 0.3 мкм³.

Фазовый состав и уровень остаточных механических напряжений в многослойных системах Au-Mo-TiB_x-AuGe-GaAs исследовались путем комплексного использования методов рентгеновской дифракции, оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхности.

Рентгеновские исследования фазового состава системы пленок проводились в схеме с фокусирующим монохроматором LiF с использованием CuK_α-излучения. Среднее значение напряжения в приповерхностных слоях GaAs оценивалось с помощью приближенной формулы

$$\sigma = \frac{Et}{2r(1-\nu)},$$

где E, ν — модули Юнга и Пуассона GaAs; t — толщина GaAs; r — радиус кривизны образца, определенный с использованием двухкристального дифрактометра (CuK_α-излучение).

Для определения изменения морфологии поверхности пленок золота, которая несет косвенную информацию о структурно-фазовых изменениях в приповерхностных слоях металлизации, использовался серийный атомно-силовой микроскоп NanoScore IIIa. Измерения проводились в режиме периодического контакта кремниевыми зондами фирмы Nanosensors (длина консоли 124 мкм, резонансная частота 330 кГц, номинальный радиус острия ~ 5 нм).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

АСМ исследования контактов до и после отжига показали, что поверхность пленки золота до отжига состояла из плотно упакованных зерен неправильной формы со средними размерами 140 нм и высотой до 92.61 нм (рис. 1). При этом анализ рентгенодифрактограмм исходного образца (рис. 2, дифрактограмма 1) показал

наличие золота в поликристаллической фазе с преобладающей ориентацией кристаллитов в направлении (111). Кроме того, обнаружено незначительное количество AuGa₂. Широкие, но низкие максимумы интенсивности в области малых углов (15–20°) указывают на при-

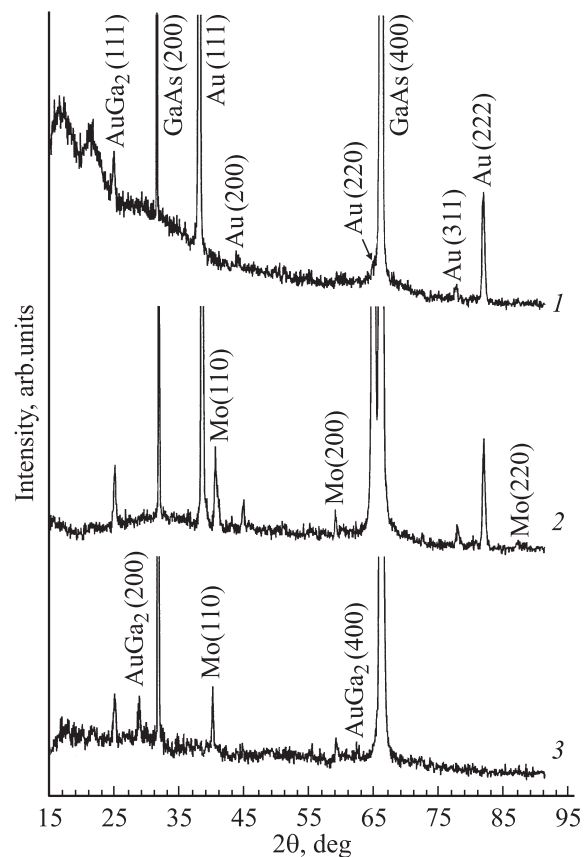


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы системы Au-Mo-TiB_x-AuGe-GaAs до отжига (1) и после отжига при температурах 600 (2) и 800°C (3).

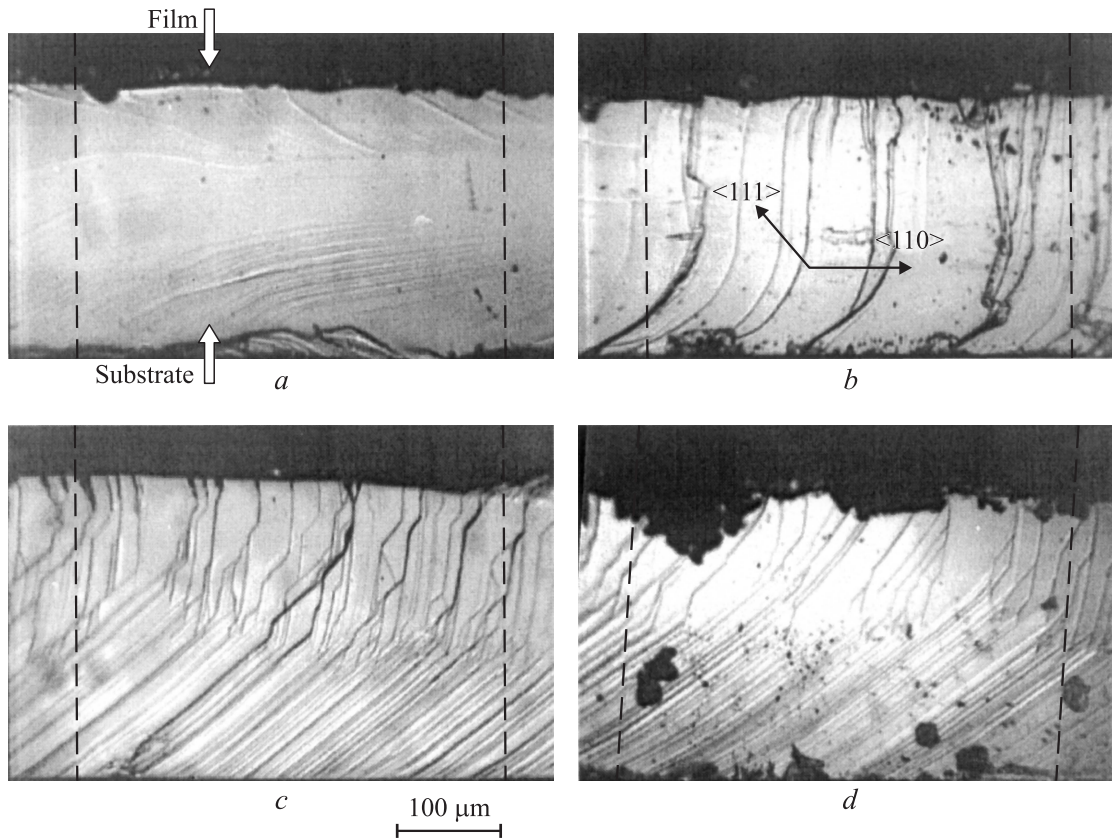


Рис. 3. Изображение сколов по плоскости (110) контактных структур Au–Mo–TiB_x–AuGe–GaAs, полученное с помощью оптического микроскопа: *a* — исходный образец; *b, c, d* — после отжига при температурах 400, 600 и 800°С соответственно.

существование квазиаморфных фаз TiB_x и Mo. Отжиг при 400°С не привел ни к изменению формы и размера зерен поверхности, ни к фазовым трансформациям слоя металлизации.

После отжига при 600°С наблюдалась резкая смена морфологии поверхности золота. Большинство зерен поверхности имеют размер ~ 200 нм, при этом размер отдельных зерен достигает 900 нм, рельеф значительно неоднороднее (размах высот — 291.84 нм). На наш взгляд, в этом случае произошла рекристаллизация пленки золота. Подтверждением этого является полученное на рентгенодифрактограмме большее соответствие интенсивности максимумов отражения поликристаллическому золоту, что указывает на нарушения преобладающей ориентации кристаллитов (рис. 2, дифрактограмма 2). Отметим также, что при этом слой квазиаморфного Mo перекристаллизовался в поликристаллическую фазу, тогда как кристаллического TiB_x не выявлено.

Поверхность пленки Au после отжига при 800°С состоит из гладких плотно упакованных зерен эллипсообразной формы размерами около 200 нм, ориентированных в одном направлении, на фоне которых наблюдаются вкрапления размерами ~ 1000 нм. Кристаллическая структура пленки разрушается (рис. 2, дифрактограмма 3), при этом значительно увеличивается доля фазы AuGa₂, что указывает на разрушение пленки золота и

диффузию атомов золота вплоть до GaAs, т. е. на потерю слоями TiB_x и Mo антидиффузионных свойств. Последнее находится в соответствии с данными работы [9], где подобный результат получен с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Указанные процессы фазовых превращений, вызванных БТО, сопровождаются изменением механических напряжений в контактных системах, возникших в процессе напыления пленок. Характер изменения величины механических напряжений вследствие отжига приведен в табл. 1. Видно, что деформации в исходной системе не только максимальны, но и изменяют знак в пределах образца. Отжиг при температурах 400, 600° вызывает уменьшение напряжений, тогда как дальнейшее повышение температуры отжига до 800°С ведет к незначительному их увеличению. Последний эффект можно объяснить, если учесть диффузию атомов верхнего слоя золота в GaAs и создание значительного количества новых фаз в области гетерограницы, являющихся кон-

Таблица 1. Средние механические напряжения в приконтактной области GaAs в зависимости от режима БТО

Температура отжига, °С	Исходный	400	600	800
Напряжение, МПа	-10.723 ÷ 3.707	3.282	1.958	2.509

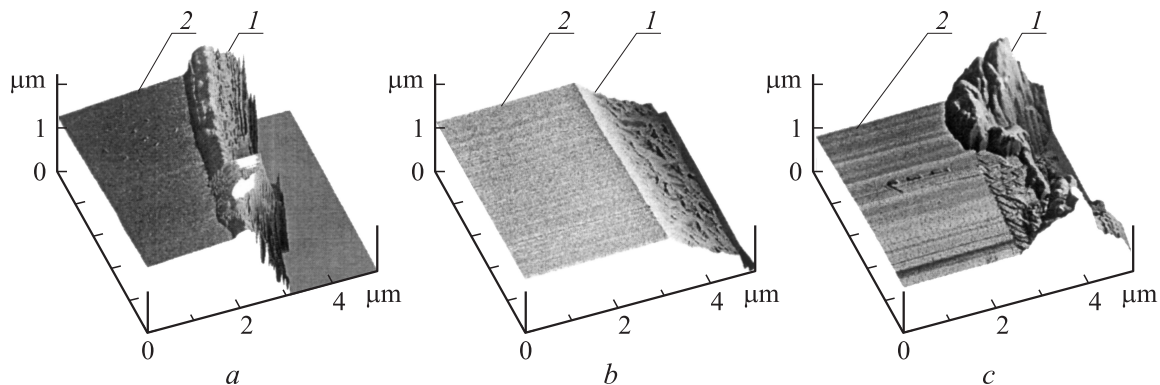


Рис. 4. АСМ изображение сколов по плоскости (110) контактных структур Au–Mo–TiB_x–AuGe–GaAs: *a* — исходная; *b, c* — отожженные при 600 и 800°С соответственно. 1 — приконтактная область подложки; 2 — недеформированная область подложки.

центраторами напряжений. Отметим также, что, как и в работе [9], после БТО при $T_{\text{ann}} = 600$ и 800°C наблюдалось растрескивание ряда образцов.

Как известно, определение кривизны структуры по рентгенодифракционным данным дает только интегральную оценку напряжений (глубина информационного слоя ~ 10 мкм). Применение рентгенодифракционных методик, которые бы показали профиль деформации исследованных структур, ограничено малой толщиной переходного слоя и разной степенью его структурного упорядочения — от аморфизованного к упорядоченному. Но в основном неоднородность остаточных внутренних напряжений в системе металл–GaAs сконцентрирована на гетерогранице, как следствие межфазных взаимодействий, которые в меньшей мере проявились при изготовлении образцов и в большей степени — при БТО. Учитывая это, мы попытались оценить распределение полей деформаций в контактной структуре на основе исследований свежих сколов, полученных вследствие хрупкого разрушения структур перпендикулярно к границе раздела, т. е. по плоскости GaAs (110).

Анализ данных оптической микроскопии (рис. 3) показал разный характер пластической релаксации при скалывании исходных структур и структур, прошедших БТО. Как видно из рис. 3, *a*, скол исходного образца гладкий, тогда как во всех случаях применения отжига на сколах наблюдаются террасы разной плотности (рис. 3, *b–d*). Для структур, подвергнутых БТО при температуре 400°C , характерна минимальная плотность террас. С ростом температуры отжига до 600°C в сечении структуры плотность террас увеличивается, что отвечает самому низкому уровню механических напряжений (см. табл. 1). Со стороны гетерограницы направление террас параллельно направлению $\langle 110 \rangle$, а на глубине около 150 мкм они изменяют направление на $\langle 111 \rangle$. После БТО при 800°C наблюдается нарушение гетерограницы.

Возникновение террас на сколах отожженных структур можно объяснить процессами релаксации с зарождением дислокаций в области гетерограницы и их распространением в объем GaAs, плотность которых растёт

с ростом температуры БТО. Последнее обстоятельство анализировалось нами в работе [10]. При значительном количестве дислокаций энергетически более выгодным является их распространение вдоль плоскостей скольжения (111).

На уровне нанометровых размеров поверхность сколов была исследована с помощью АСМ. Поскольку приповерхностные слои GaAs в исходных структурах находились в состоянии сжатия по сравнению с общим объемом, скалывание структуры вызывало пластическую релаксацию, которая проявлялась в образовании вдоль всего скола выступа максимальной высотой 600 нм и шириной порядка 570 нм (рис. 4, *a*). Характерной особенностью выступа является наличие четкой границы со стороны подложки. Как было видно из табл. 1, после отжига при 600°C средние напряжения минимальны, соответственно скалывание образца не привело к заметной пластической деформации скола (рис. 4, *b*). И наоборот, поскольку отжиг при температуре 800°C приводит к увеличению механических напряжений, пластическая релаксация при хрупком скалывании вызывает возникновение, в области гетерограницы, неоднородной поверхности с выступами и впадинами (рис. 4, *c*). В среднем ширина такой неоднородной области скола ~ 2000 нм. Последний факт указывает на формирование полей упругих деформаций в области гетерограницы металл–GaAs, глубина проникновения которых в подложку неоднородна и значительно больше, чем в исходных образцах.

Полученные экспериментальные данные по структурному и фазовому составу гетерограницы коррелируют

Таблица 2. Влияние температуры БТО на величину сопротивления диодной структуры (R) и на отношение прямого тока к обратному (α) при напряжении $U = 0.3$ В

$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	$R, \text{ Ом}$	$\rho_k, \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2$	α
400	5.45	$5.2 \cdot 10^{-5}$	2.09
500	2.05	$1.9 \cdot 10^{-5}$	1.05
600	2.6	$2.5 \cdot 10^{-5}$	1.08
800	38	$3.6 \cdot 10^{-4}$	5.2

с результатами измерений омического сопротивления и удельного контактного сопротивления (ρ_k) макетов диодов Ганна, изготовленных в виде прямых меза-структур. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что оптимальная температура формирования омического контакта соответствует БТО при 500°C. При этом вольт-амперные характеристики контактов на начальном участке (область напряжений в интервале 0–0.3 В) являются линейными и симметричными с коэффициентом $\alpha \approx 1.03–1.05$. Тенденция к отклонению вольт-амперной характеристики от линейной наблюдается после БТО при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$. Разрушение контакта, сопровождающееся ростом омического и удельного сопротивлений более чем на порядок величины, следует после БТО при $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$. В то же время БТО при 400°C явно недостаточен, чтобы сформировать контакт с минимальным сопротивлением и линейностью вольт-амперной характеристики, поскольку процесс лимитирован степенью завершенности реакций между Au, Ge и GaAs при несоответствии весовых соотношений Au и Ge эвтектическому составу.

4. Заключение

Показано, что в условиях БТО вплоть до 600°C антидиффузионный слой TiV_x сохраняет свои буферные свойства и квазиаморфную структуру, что обеспечивает линейность вольт-амперной характеристики и омичность контакта. Оптимальная температура формирования омического контакта в системе Au–Mo– TiV_x –AuGe–GaAs соответствует БТО при 500°C.

БТО при 800°C приводит к разрушению слоевой структуры контакта и увеличению неоднородности границы раздела, о чем свидетельствует увеличение содержания фазы AuGa_2 , величины внутренних механических напряжений в области гетерограницы и значительное отклонение вольт-амперной характеристики от линейности, а также увеличение более чем на порядок величины удельного контактного сопротивления.

Список литературы

- [1] G.Y. Robinson. Sol. St. Electron., **18** (4), 331 (1975).
- [2] A.K. Rai, R.S. Bhattacharya, Y.S. Park. Thin Sol. Films, **114**, 379 (1984).
- [3] Б.А. Лапшинов, А.Б. Камнев, Л.Н. Кравченко и др. Зарубеж. электрон. техн., № 5, 58 (1987).
- [4] А.А. Раскин, С.В. Шалимов. Зарубеж. электрон. техн., № 12, 32 (1990).
- [5] Ю.А. Гольдберг. ФТП, **28** (10), 1681 (1994).
- [6] A.G. Vasa, F. Ren, J.C. Zolper et al. Thin Sol. Films, **308–309**, 599 (1997).
- [7] М.Е. Левинштейн, Ю.К. Пожела, М.С. Шур. *Эффект Ганна* (М., Сов. радио, 1975).
- [8] В.Н. Иванов, Л.Е. Коваленко, Т.С. Сумская и др. Электрон. техн., сер. 2, Полупроводниковые приборы, № 4 (195), 49 (1988).

- [9] В.В. Миленин, Р.В. Конакова, В.Н. Иванов и др. ЖТФ, **70** (11), 80 (2000).
- [10] N.L. Dmitruk, I.B. Ermolovich, R.V. Konakova et al. Appl. Surf. Sci., **166**, 520 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

Phase and structural changes stimulated by rapid thermal processing in multi-layer n-GaAs contacts

N.S. Boltovets, V.N. Ivanov, R.V. Konakova*, P.M. Lytvyn*, O.S. Lytvyn*, V.V. Milenin*, I.V. Prokopenko*

State Enterprise Research Institution „Orion“, Kiev, Ukraine

* V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine