

УДК539.12.04

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КОНТАКТНЫХ СТРУКТУРАХ

**В.А.Цымбал<sup>1</sup>, И.Н.Колупаев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>НИК «Ускоритель» ННЦ ХФТИ

61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1, Украина

<sup>2</sup>НТУ «Харьковский политехнический университет

61002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21

Поступила в редакцию 22 сентября 2009 г.

Рассматривается применение пленок редкоземельных металлов (РЗМ) как материалов диффузионного барьера. В частности, изучается возможность стабилизации контактных систем за счет термодинамических свойств РЗМ как альтернативного материала для силицидов. Механизмы стабилизации и деградации как моноэлементных, так и составных пленок редкоземельных металлов (иттербия) в составе контактно-металлизационных систем исследованы методами резерфордовского обратного рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Установлено, что из исследованных пар только пара Ti/Yb способна предотвращать образование оксидов Yb на поверхности раздела. Это позволяет использовать свойства Ti/Yb контакта для управления скоростью твердофазных реакций на границе Yb-GaAs. Использование контакта из Yb на GaAs со стабильными параметрами возможно исключительно через дополнительные слои типа диффузионных барьеров.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** деградация контактов, поликристаллические диффузионные барьеры, рекристаллизация, диффузионная проницаемость, контактно-металлизационные системы, обратное резерфордовское рассеяние.

## USE OF RARE-EARTH METALS IN CONTACT STRUCTURES

**V.A. Tsymbal<sup>1</sup>, I.N. Kolupaev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Research and Development Complex "Accelerator" NSC KIPT

61108, Kharkiv, Akademicheskaja st., 1, Ukraine

<sup>2</sup>NTU "Kharkov Polytechnical University

21 Frunze st., 61002, Kharkiv, Ukraine

Application of films of rare-earth metals (REM) is examined as materials of diffusive barrier. In particular, possibility of stabilizing of the contact systems is studied due to thermodynamic properties of REM as alternative material for silicides. The mechanisms of stabilizing and degradation of both mono-element and compound films of rare-earth metals (ytterbium) in composition of the pin-metallization systems are investigated by the methods of Rutherford back scattering, translucent electronic microscopy and X-ray diffractometry. It is found that from investigated pair only Ti/Yb is able to prevent formation of oxides of Yb on the boundary surface. It allows to use properties of the Ti/Yb contact to control the speed of solid-phase reactions on the border of Yb-GaAs. Use of contact of Yb on GaAs with stable parameters is possible exceptionally through additional layers as diffusive barriers.

**KEY WORDS:** contact systems degradation, poly-crystal diffusive barriers, recrystallization, diffusive permeability, pin-metallization systems, Rutherford back scattering.

## ЗАСТОСУВАННЯ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ В КОНТАКТНИХ СТРУКТУРАХ

**В.О.Цимбал<sup>1</sup>, І.Н.Колупаєв<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>НДК «Прискорювач» ННЦ ХФТИ

61108, г. Харків, вул. Академічна, 1 Україна

<sup>2</sup>НТУ «Харківський політехнічний університет»

61002, г. Харків, вул. Фрунзе, 21, Україна

Розглянуто застосування плівок рідкоземельних металів (РЗМ) як матеріалів дифузійного бар'єру. Зокрема, вивчається можливість стабілізації контактних систем за рахунок термодинамічних властивостей РЗМ як альтернативного матеріалу для силицидів. Механізми стабілізації і деградації як моно елементних, так і складених плівок рідкоземельних металів (ітербію) в складі контактно - металізаційних систем досліджено методами резерфордівського зворотного розсіяння, просвічуваної електронної мікроскопії і рентгенівської дифрактометрії. Встановлено, що серед досліджених пар тільки Ti/Yb може запобігати утворенню оксидів Yb на граничній поверхні. Це дозволяє використати властивості Ti/Yb контакту для керування швидкістю твердофазних реакцій на границі Yb-GaAs. Вживання контакту з Yb на GaAs зі стабільними параметрами можливо лише з введенням додаткових шарів типу дифузійних бар'єрів.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** деградація контактів, полікристалічні дифузійні бар'єри, рекристалізація, дифузійна проникність, контактно-металізаційні системи, зворотне резерфордівське розсіяння.

Применение пленок редкоземельных металлов как материалов диффузионного барьера (ДБ) связано с их термодинамическими свойствами в массивном состоянии. Оценки термодинамических параметров редкоземельных металлов (РЗМ) по сравнению с силицидами стимулируют исследование таких веществ для стабилизации контактных систем.

Важное значение имеет «согласованность» свойств составного диффузионного барьера, состоящего из тонких слоев разнородных по свойствам материалов. «Составные» пленки, также как и моноэлементные, про-

являют полностью свои стабилизирующие возможности, если удастся свести к минимуму влияние их структурных несовершенств и обеспечить «согласованность» электрохимических параметров пленок, составляющих контактную систему, с учетом их взаимодействия с кислородом. Применение пленок Yb показывает, что химическая активность компонентов на каждой межфазной границе (МГ) в контакте взаимосвязаны. Это оказывает определяющее действие на стабильность электрических параметров и работоспособность контакта в целом.

Цель данной работы – исследование поведения пленок активных редкоземельных металлов (Yb) в составе контактно металлизационных систем (КМС) и изучение процессов деградации КМС, включая приконтактный слой материалов, составляющих КМС, на полупроводниках, в частности GaAs, методом обратного резерфордовского рассеяния.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе изучалось поведение пленок иттербия в составе контактных структур на образцах, представляющих собой многослойные контактные структуры на различных подложках: арсенид галлия, стекло, слюда, фторфлогопит. Металлические пленки титана, иттербия, золота, никеля получались методом осаждения при последовательном электронно-лучевом испарении (ЭЛИ) в условиях геттеро-ионной откачки до  $10^{-8}$  мм рт. ст. Многослойные контактные структуры приготавливались без нарушения вакуума. Отжиг проводился в вакуумной установке, обеспечивающей условия не хуже  $10^{-5}$  мм рт. ст. Подложки арсенида галлия проходили предварительную химическую обработку в смеси:  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:4:20$ , а затем прогревались в вакууме при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$ . Структурный и фазовый анализ осуществлялись методами рентгеновской дифрактометрии (РД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Оценка профилей концентрации и, таким образом, диффузионного поведения компонентов контакта осуществлялось методом резерфордовского обратного рассеяния протонов и  $\alpha$ -частиц (РОР).

Специфика электрофизических измерений состоит в приготовлении двухслойных контактов Au/Yb/GaAs и Ti/Yb/GaAs. Это было связано с необходимостью защитить слой иттербия от влияния кислорода при подключении контакта Yb/GaAs к измерительной системе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Данные рентгеновской дифрактометрии показывают соответствие структуры пленок Yb, полученных ЭЛИ на слюде, табличным данным (ASTM), без заметных примесей, как в виде твердого раствора, так и в виде дополнительных фаз.

Поведение этих контактов после отжига ( $350^\circ\text{C}$ , 1 час) заметно отличается от их исходного состояния. Контакты Ti/Yb/GaAs и Au/Yb/GaAs показывают практически одинаковую деградацию.

Пленки иттербия сразу после получения на подложках имеют удельное электросопротивление 51,5 мкОм·см в диапазоне толщин 100-150 нм. Это значение выше, чем указывается в литературе для массивного иттербия (13 мкОм/см, [1]).

По данным ПЭМ пленки иттербия представляют собой поликристаллические слои без заметных признаков текстуры. Свободные пленки иттербия получались методом, включающим в себя промежуточные промывания в дистиллированной воде. В итоге оказывается, что пленки иттербия толщиной 140 нм, наблюдаемые в электронный микроскоп, состоят из смеси оксидных фаз  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и YbO (рис. 1а, табл. 1). Такой результат совпадает с представлением об иттербии, как о редкоземельном металле, имеющим один из наиболее устойчивых оксидов [1, 2]. На рис. 1б приведена структура пленки иттербия на GaAs.

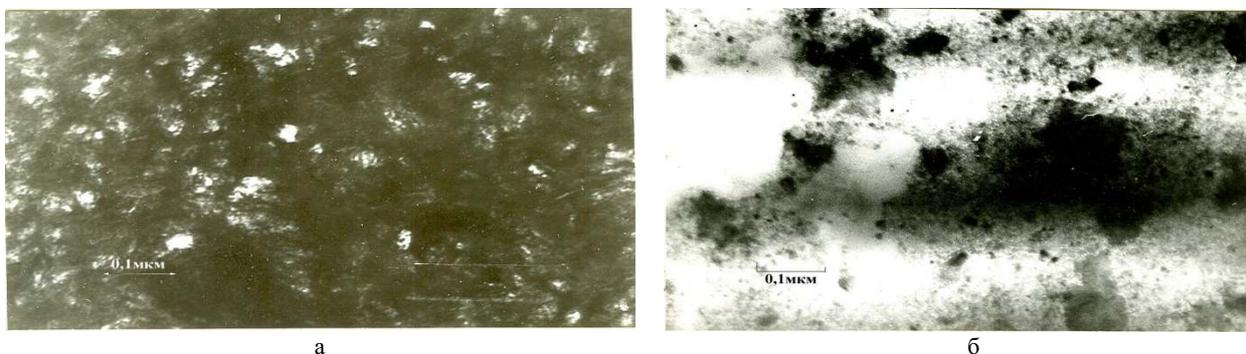


Рис.1. Электронномикроскопические изображения  
а - пленка иттербия, отделенная от стекла, б - пленка иттербия, отделенная от GaAs

При наличии межфазной границы «иттербий – GaAs» пленка металла окисляется не полностью (см. таблицу 1).

Кроме того, можно предположить химическую активность иттербия по отношению к компонентам GaAs, вызывающую, вследствие образования бинарных соединений, повышение проницаемости границы Yb/GaAs.

Эти процессы очевидным образом отразятся на изменении параметров барьера Шоттки.

Изучение спектров РОР протонов от иттербия на арсениде галлия в исходном состоянии и после отжига (рис. 2) показывает, что диффузионным проникновением иттербия в арсенид галлия в первом приближении можно пренебречь. Изучение аналогичных контактов со слоями золота, титана, никеля показывает, что при термообработке (350 °С, 1 час) сдвиг пика металла, свидетельствующий о формировании широкой зоны взаимодействия на месте прежней границы, происходит гораздо активнее [3]. Отметим, что фазовый состав в исходном состоянии и после отжига при 350 °С в течение 1 часа одинаковый. Электронные параметры контактов металл - полупроводник на основе межфазной границы Yb/GaAs приведены в таблице 2, ( $\phi_b$  – высоты барьера Шоттки,  $n$  - параметр неидеальности,  $R_s$  – контактное электросопротивление).

Таблица 1. Фазообразование в многослойных структурах с участием иттербия по данным электронной микроскопии

Система	Фазовый состав
Yb/стекло	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YbO
Yb/GaAs	Yb, Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GaAs
Au/Yb/стекло	Au, Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Au/Yb/GaAs	Au, Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GaAs
Ti/Yb/стекло	Ti/Yb, TiO <sub>2</sub>
Ti/Yb/GaAs	Ti/Yb, TiO <sub>2</sub> , GaAs
Ni/Yb/GaAs	Ni, Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GaAs
Mo/Yb/GaAs	Mo, Yb, Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GaAs
Au/Ti/Yb/стекло	Au, Yb, TiO <sub>2</sub> , Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Au/Ti/Yb/GaAs	Au, Yb, TiO <sub>2</sub> , Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GaAs

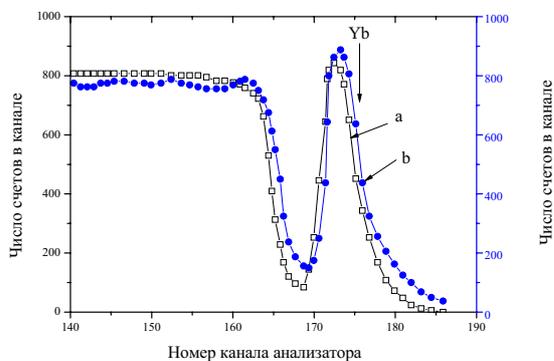


Рис. 2. Спектр РОР системы Yb/GaAs  
а) исходного, б) после отжига.

Поведение систем Yb/Ni, Yb/Au можно считать аналогичным и совпадающим с поведением одинарных пленок иттербия. Можно лишь отметить, что в паре с золотом иттербий окисляется «полнее», то есть до более прочного в термодинамическом смысле [2,3] оксида Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис.4б и табл.1), хотя свободные пленки иттербия в тех же условиях демонстрируют образование смеси оксидов.

Иначе ведет себя пара Ti/Yb (рис.3а, табл.1). Окисление этой пары приводит к образованию фазы, которую с большей вероятностью можно считать близкой к TiO<sub>2</sub>, в то время как иттербий сохраняется в металлической фазе без слоя оксидов иттербия.

Решающее значение для развития процесса окисления пленки иттербия имеют условия равновесия на ее межфазных границах. Подобное поведение пленок системы Al/Ag названо «катастрофическим» окислением [4]. Природа этого явления связывается с электронными характеристиками каждого из металлов, составляющих пару.

Дальнейшее развитие подобные представления получили в модели поверхностного потенциала [5]; которая распространяет влияние контактной разности потенциалов не только на окисление, но и на другие твердо-

Таблица 2. Электронные параметры контактов на основе межфазной границы Yb/GaAs.

	Исходное состояние			Отжиг: 350°С, 1 час		
	$\phi_b$ , эВ	$n$	$R_s$ , ом	$\phi_b$ , эВ	$n$	$R_s$ , ом
Ti/Yb/GaAs	-	-	-	0,52	7,5	140
Au/Yb/GaAs	0,58	1,13	39	0,58	2,9	232
Au/Ti/Yb/GaAs	0,62	1,11	25	0,68	1,29	81

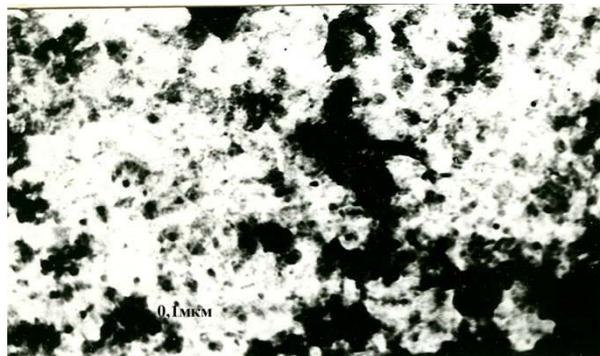
Таким образом, образование оксидной фазы в контакте в определенных условиях может оказаться полезным в рамках поставленной задачи и влияние этого процесса на электрофизические свойства контакта занимает важное место при изучении стабильности контакта Yb/GaAs.

Дальнейшее изучение было направлено на выяснение влияния дополнительных слоев в контакте на взаимодействие Yb и GaAs, которое оценивается по деградации электронных свойств контакта. С этой целью были получены и исследованы с помощью ПЭМ двухслойные пленки AuYb, TiYb, NiYb, а также Au/Ti/Yb. Все образцы были получены последовательным ЭЛИ без нарушения вакуума, затем прошли процедуру «отделения» от подложки и исследованы в ЭМ. Результаты исследований приведены на рис.3.

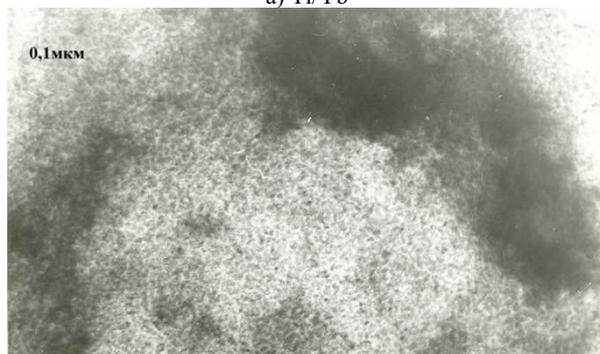
фазные реакции, включая растворение.

Необходимо обратить внимание, что такой же «электронный механизм» связан с образованием барьера Шоттки. Во всяком случае, он является его принципиальной составной частью.

Таким образом, мы можем утверждать, что процессы формирования электронного барьера в КМС, активность деградации КМС вследствие перемешивания (взаимного растворения) компонентов и химических реакций, приводящих к возникновению промежуточных фаз и оксидных слоев, можно рассматривать с единых позиций. Важное практическое значение имеет ситуация, когда обе межфазные границы пленки иттербия закрыты от свободного контакта с кислородом.



а) Ti/Yb



б) Au/Ti/Yb

Рис.3. Структура многослойных композиций

фузии и сплавления, процесс окисления пленки иттербия. На основании модели взаимодействия, предложенной в работе, можно наиболее полным образом представить совокупность взаимосвязанных процессов, происходящих в КМС, начиная с этапа ее изготовления. При этом основным источником кислорода является подложка арсенида галлия. Действительно, одинаковая деградация контактов Au/Yb/GaAs и Au/Ti/Yb/GaAs указывает на пренебрежимо малое влияние возможного проникновения Au через слой иттербия и его взаимодействие с арсенидом галлия при толщине титановой пленки порядка 100 нм. Известно, что титан при температуре до 350 °C в значительной мере блокирует диффузию золота к арсениду галлия [3], как подтверждено проведенными исследованиями, даже учитывая повышенную диффузионную подвижность золота в титане и иттербии. В то же время многослойные пленки Au/Yb и Au/Ti/Yb ведут себя аналогично при окислении.

Казалось бы, контакты Ti/Yb/GaAs должны показывать наиболее стабильные характеристики, однако, уже в исходном состоянии отмечается их большой разброс. Нельзя не учитывать большое значение последовательного контактного сопротивления и удельного электросопротивления пленок иттербия. Очевидно, взаимодействие на межфазной границе с GaAs в начальный момент приближает характеристики контактов к идеальным, но затем обуславливает низкую термическую стабильность. На первом этапе, то есть фактически при формировании контакта, в процессе роста пленки иттербия происходит «раскисление» поверхностного оксидного слоя арсенида галлия и геттерирование растворенного кислорода. Это обеспечивает создание границы металл-полупроводник, свободный от поверхностных загрязнений. Важно, чтобы поглощаемый кислород не выделялся в виде новой фазы, а существовал в виде раствора в контактом материале или мигрировал от поверхности раздела. В таком случае, несмотря на повышение удельного электросопротивления пленки, характер контакта металл-арсенид галлия сохраняется. Если новая оксидная фаза выделяется на межфазной границе, то изменится энергетическая характеристика перехода, и, естественно, его электрические параметры.

Контакт Au/Yb/GaAs, полученный при тех же условиях, показывает лучшие диодные характеристики, но плохую термическую стабильность. Структура Au/Ti/Yb/GaAs удовлетворительно сочетает значение диодных параметров и их стабильность. Возможно, положительное влияние оказывает пленка титана, которая в случае диффузионной проницаемости для кислорода, растворенного в иттербии, является стоком для кислорода боль-

Тем не менее, окислительные процессы и в этом случае нельзя игнорировать. Источниками кислорода являются, во-первых, собственный оксид, всегда остающийся в реальных технологических процессах на поверхности арсенида галлия [2, 6], а также кислород, растворенный в приповерхностном слое арсенида галлия, во-вторых, диффузионные потоки по границам зерен или другим «легким» путям миграции кислорода через металлические пленки, расположенные сверху иттербия.

Показательным является пример, когда воздействию окислительных условий подвергается трехслойная пленка Au/Ti/Yb (рис.3б, таблица 1). В этом случае иттербий окисляется не полностью, т.к. пленка титана перестает предохранять окисление. Если принять во внимание, что температура стимулирует реакцию окисления, можно рекомендовать термообработку пары Ti/Yb до напыления Au с тем, чтобы уберечь пленку иттербия от окисления. Отжиг трехслойной структуры Au/Ti/Yb, напротив, ускорит окисление пленки.

Проведенные измерения параметров барьера Шоттки согласуются с предложенной в работе моделью взаимодействия в контакте Yb/GaAs, учитывающей, кроме взаимной диф-

шой емкости. Предельная растворимость кислорода в иттербии <8 атом.% [2], что значительно выше, чем в титане. Это приводит при пересыщении к зарождению и росту сплошного слоя оксидной фазы, являющейся диэлектриком –  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Наличие «стока» для атомов кислорода в виде пленки титана сохраняет межфазную границу (МГ)  $\text{Yb}/\text{GaAs}$  свободной от выделений оксидов иттербия и обеспечивает стабильность электронных характеристик контакта.

### АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ

Суммируя полученные результаты, можно предположить что титановая пленка (рис. 4а) делает иттербий инертным в преобразовании собственных оксидов подложки арсенида галлия и одновременно иттербий стимулирует окисление титана на свободной поверхности. Частично кислород из иттербия растворяется в титане, если считать МГ  $\text{Ti}/\text{Yb}$  проницаемой для кислорода. Золото, как технологически важный компонент металлизации, (рис. 4б) активизирует иттербий как «геттер» и ускоряет образование и рост оксида иттербия настолько, что образуется сплошной слой  $\text{YbO}_x$ , и контакт  $\text{Yb}/\text{GaAs}$  теряет свои характеристики. Промежуточный вариант (рис. 4в) совмещает в себе активизацию пленки иттербия, очистку поверхности арсенида галлия и приконтактной области, а кроме того, перераспределение кислорода между иттербием и титаном так, что граница  $\text{Yb}/\text{GaAs}$  остается «чистой».

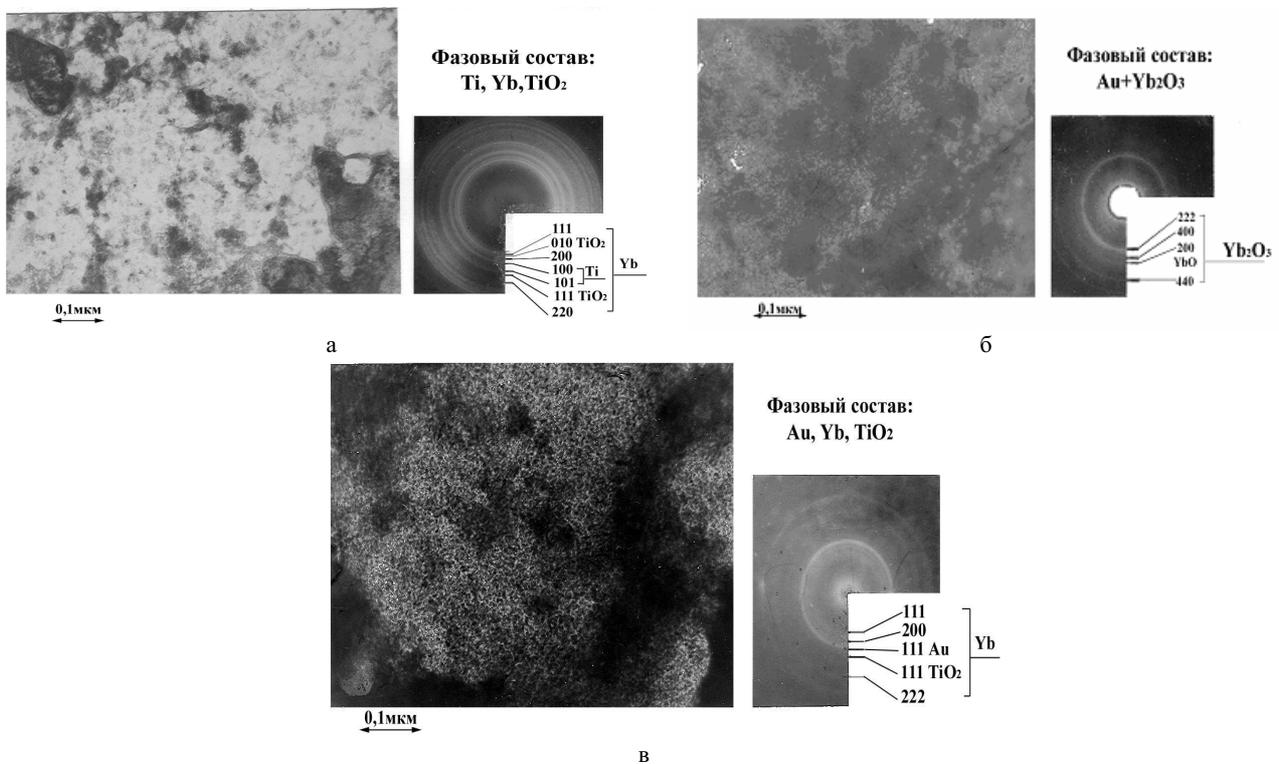


Рис. 4. Фазовый состав пленок

### ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе проведено исследование одного из процессов взаимодействия на межфазной границе  $\text{Yb}/\text{GaAs}$ , включающего в себя не только взаимную диффузию компонентов, но и реакции сплавления, а также окислительно-восстановительные реакции в зоне контакта. РЗМ (Yb) в контактах на арсениде галлия обладает спецификой из-за их низкой электроотрицательности и, как следствие, высокой реакционной способности. В то же время нельзя упускать из виду и взаимодействие с оксидными примесями на межфазной границе. Можно сформулировать следующие полученные авторами положения:

1. В реальных контактах на GaAs структурная стабильность электронных параметров зависит от интенсивности взаимодействия Yb с GaAs, которая регулируется промежуточными слоями.
2. Поведение контактов при их термообработке определяется методикой металлизации, в которой за основу взята модель поверхностного потенциала.
3. Из исследованных пар только пара  $\text{Ti}/\text{Yb}$  способна предотвратить образование оксидов Yb на поверхности раздела.
4. Свойства  $\text{Ti}/\text{Yb}$  контакта могут быть использованы для воздействия на интенсивность твердофазных реакций на границе  $\text{Yb}/\text{GaAs}$ .
5. Использование контакта из Yb на GaAs возможно исключительно через дополнительные слои типа диффузионных барьеров, которые призваны обеспечивать стабильность параметров контакта.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Гшнейднер К.А. Сплавы редкоземельных металлов. - М.: Мир, 1965. - 427 с.
2. Williams M.D., Nogami J., Kendelewich T., List R.S., Bertness K.A., Lindau I., Spicer W.E. Yb/GaAs(110): The Pinning Behavior of the Rare Earth GaAs Interface //Solid St. Comm. – 1986. - Vol.58, №.1. - P.15-18.
3. Цымбал В.А., Масалитин Н.Д., Колупаев И.Н. Исследование методом обратного резерфордовского рассеяния боридов как диффузионных барьеров в системе Au/GaAs //Труды III конференции по физике высоких энергий, ядерной физике и ускорителям.-Харьков.-2005.-С.55-58.
4. Федоренко А.И., Колупаев И.Н., Кондратенко В.В., Жуков В.П., Никитский Г.В. Исследование структуры двухслойных пленок Al-Ag //Изв. АН СССР, сер. Физическая. – 1977. - Т.41, №11. - С. 2384-2387.
5. Chang S., Brillson L.J., Rioux D.F., e.a. Metal/GaAs Interface Chemical and Electronic Properties: GaAs Orientation Dependence //J. Vac. Sci. Technol. – 1990. - Vol.6(4).-P.1008-1013.
6. Brillson L.J., Brucker C.F., Katnani A.D. e.a., Systematic of Chemical Structure and Compound Semiconductor-metal Interfaces //Surf.Sci. - 1983. - Vol.132. - P.212-232.