

УДК 621.382

Д. ф.-м. н. В. М. МАТЮШИН, к. ф.-м. н. Е. Л. ЖАВЖАРОВ

Украина, Запорожский национальный технический университет

E-mail: jin@zntu.edu.ua

СТИМУЛИРУЕМАЯ ВОДОРОДОМ МИГРАЦИЯ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В СТРУКТУРАХ «МЕТАЛЛ — ПОЛУПРОВОДНИК»

Представлены результаты исследования воздействия атомарного водорода на структуры Cu—Ge, Ni—Ge. Экспериментально показано, что обработка структур при комнатной температуре сопровождается внедрением атомов металла с аномально высокой концентрацией в приповерхностные слои толщиной до 1 мкм. Рассмотренный процесс может быть использован для создания омических контактов полупроводниковых устройств на основе структур «металл — полупроводник» с минимальным контактным сопротивлением.

Ключевые слова: омические контакты, гетеродиффузия, атомарный водород.

Одним из важных этапов производства большинства полупроводниковых приборов является создание омических контактов с малым контактным сопротивлением. Существуют различные способы обеспечения минимального сопротивления для гетероструктуры «металл — полупроводник». Один из них — использование приконтактных областей с высокой концентрацией нескомпенсированной примеси, что может достигаться в процессе изготовления самого полупроводникового кристалла посредством, например, сплавления [1]. Однако это часто усложняет общий ход технологического процесса, что делает его невыгодным. Другой способ получения омических контактов — использование многокомпонентных металлических пленок. Однако при этом способе образование омического контакта достигается только после высокотемпературного отжига, что иногда достаточно сложно совместить с общей технологической схемой формирования приборов.

Таким образом, задача создания омического контакта сводится к созданию высоколегированных приповерхностных слоев полупроводника с помощью несложной технологии, которая оказывала бы минимальное влияние на параметры уже изготовленной структуры.

Одним из альтернативных способов решения поставленной задачи может выступать обработка структур «металл — полупроводник» в среде атомарного водорода (H^0). На сегодняшний день известно, что такая обработка может сопровождаться процессами гетеродиффузии [2], кристаллизации [3] и распыления [4]. Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое исследование механизмов миграции атомов Cu и Ni в приповерхностных сло-

ях кристаллов Ge под воздействием H^0 . Выбор системы Cu—Ge и Ni—Ge был обусловлен тем, что на поверхности этих веществ реакция рекомбинации водорода протекает достаточно активно, а условия ее протекания хорошо изучены [5]. Медь и никель имеют различные коэффициенты термической диффузии в Ge, причем для Cu он аномально высок при низкой энергии активации, а пленки обоих металлов широко используются в качестве металлизации при изготовлении полупроводниковых и электронных устройств.

Методика проведения эксперимента

Атомарный водород получали путем диссоциации молекулярного водорода в ВЧ-разряде. Молекулярный водород получали при электролизе 20%-ного раствора KOH в дистиллированной воде. Далее водород проходил через форбаллон для улавливания капель KOH, осушительную колонку, заполненную силикагелем, и поступал в реакционную камеру. Концентрация атомарного водорода в рабочей камере, измеренная калориметрическим методом, достигала $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при давлении в камере 15—20 Па.

Образцы закрепляли на алюминиевом держателе, отдаленном примерно на 25 см от области разряда, что позволяло исключить попадание на образец радикалов гидроксида и других ионов, образующихся в плазме [5]. Температуру образцов измеряли хромель-копелевой термомпарой, закрепленной на их поверхности. При обработке в H^0 образцы нагревались только за счет энергии, выделяемой при рекомбинации водорода.

В качестве материала подложки использовали монокристаллический германий (111) *n*-типа с удельным сопротивлением 15 Ом·см и плотно-

стью дислокаций 10^2 см^{-2} . С целью удаления нарушенного слоя пластины подвергали травлению в смеси 40% HF, 20% HNO₃, 40% H₂O с добавлением AgNO₃, затем — ультразвуковой очистке на установке УЗУ-0,25.

Пленки меди и никеля наносили методом термического испарения в вакууме. Толщину пленки контролировали на рентгеновском микроанализаторе MAP-2, она составляла 0,1–0,5 мкм. Состояние поверхности образцов оценивали по величине поверхностного сопротивления R_s , измеренного четырехзондовым методом на установке ИУС-3, а также с помощью интерференционного микроскопа МИМ-7.

Перед исследованием примесного состава обработанные в H⁰ структуры подвергали химическому травлению для снятия остатков пленок металла (в водном растворе HNO₃).

Распределение концентрации Cu и Ni в Ge исследовали методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Образцы бомбардировали из ионной пушки типа «Дуоплазматрон» ионами кислорода O₂⁺. Энергия ионов O₂⁺ при исследовании образцов Cu–Ge составляла 3 кэВ при плотности тока 500 мкА/см², образцов Ni–Ge — 4 кэВ при плотности тока 100 мкА/см².

Результаты экспериментов и их обсуждение

Как показали результаты экспериментов, обработка атомарным водородом структур Cu–Ge и Ni–Ge сопровождается распылением пленок. При достижении их критической толщины (около 50 нм) начинается внедрение атомов металлов в приповерхностные слои германия, а затем их последующая диффузия в объем. Профили распределения атомов Ni и Cu в приповерхностных слоях германиевых кристаллов после их обработки в среде H⁰, полученные с помощью ВИМС, представлены на рисунке.

Сравнивая кривые распределения атомов металлов можно видеть, что за одинаковое время обработка медь проникает на большую глубину, чем никель, что, очевидно, связано с более высоким коэффициентом диффузии атомов меди в условиях проведения эксперимента. Учитывая, что медь в Ge может диффундировать как по

междоузельному, так и по диссоциативному механизму (с энергией активации, соответственно, 0,18 и 1 эВ [6]), можно сделать вывод, что в случае водородостимулированной диффузии преобладает междоузельный механизм.

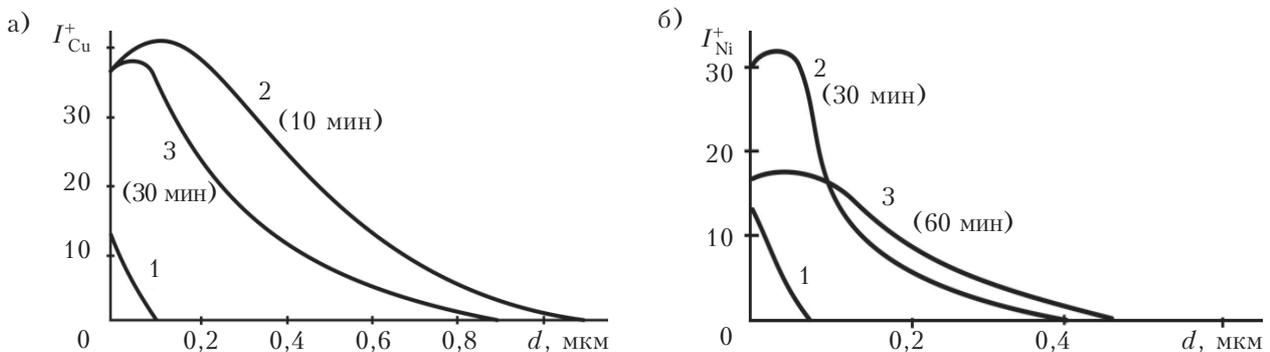
Анализ распределения примесных атомов, полученного на основе данных ВИМС и эталонных образцов, показал аномально высокие значения их концентрации ($10^{20}–10^{21} \text{ см}^{-3}$), которые превышают предельную растворимость металлов в Ge на 4–5 порядков ($(2–4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для Cu и $(4–8) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для Ni) [7].

После этапа загонки атомов металла из пленки в кристалле Ge начинает доминировать процесс распыления сильнолегированных поверхностных слоев. При этом общая поверхностная концентрация металла уменьшается.

Механизм стимулирования диффузии можно представить следующим образом. При взаимодействии атомов водорода с поверхностью образцов выделяется энергия порядка 4,5 эВ. Эта энергия выделяется в результате двух актов — адсорбции (2–2,5 эВ) и рекомбинации (1,5–2 эВ) атомов водорода. Часть энергии уносится возбужденной молекулой водорода, однако большая часть энергии передается кристаллу (коэффициент аккомодации порядка 60–75% [8]).

Механизмы передачи энергии адсорбции и рекомбинации атомов водорода через электронную подсистему твердого тела и его релаксации рассмотрены в [8]. Отметим, что в зоне выделения энергии возникают локализованные колебания, которые затухают при испускании фононов [9].

Время выделения энергии химического взаимодействия атомов водорода (время обменного взаимодействия) составляет порядка 10^{-10} с [10], поэтому механизм выделения и диссипации энергии укладывается в представление о Θ-вспышке [10]. Поскольку температура в области Θ-вспышки достаточно высока (порядка температуры плавления), это приводит к увеличению интенсивности процесса дефектообразования. Повышенная дефектность и высокая локальная температура в области рекомбинации усложняют



Профили распределения атомов Cu (а) и Ni (б) в образцах Ge без обработки (1) и при разном времени обработки в H⁰ (2, 3)

отведение тепла. При этом растет роль многофононных процессов [11].

Для оценки протекающих процессов были использованы параметры модели из [12]. Время релаксации для продольных (τ_{II}) и поперечных (τ_I) фононов, которые генерируются в результате рекомбинации водорода, можно оценить из выражений [12]

$$\tau_{II}^{-1} = \frac{v_3}{L_C} + J\omega^4 + BT^3\omega^2; \quad (1)$$

$$\tau_I^{-1} = \frac{v_3}{L_C} + J\omega^4 + yT^4\omega + \frac{z\omega^2}{\text{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}, \quad (2)$$

где v_3 – средняя скорость звука в кристалле (для Ge $v_3=3,9\cdot 10^3$ м·с⁻¹);

L_C – толщина слоя с аномально высокой концентрацией металла;

ω – частота колебаний кристаллической решетки;

T – температура;

k – постоянная Больцмана.

Параметры B, J, y, z были определены в [12] из условия реальной зависимости коэффициента теплопроводности германия в интервале температур 5–1000 К. Допустив, что для активной области $\omega \approx \omega_D$ и $T \approx \Theta_D$ (где ω_D и Θ_D – частота и температура Дебая), можно получить для Cu $\tau_{II}=1,6\cdot 10^{-12}$ с, что соответствует длине свободного пробега $l=0,01$ мкм, и $\tau_I = 10^{-15}$ с ($l_I=0,07\cdot 10^{-4}$ мкм).

В приповерхностных слоях на глубине, меньшей чем l («активная зона»), фононы (преимущественно продольные) интенсивно рассеиваются на дефектах кристаллической решетки, в том числе и на атомах примеси [10], ускоряя тем самым их диффузию вглубь кристалла. На расстояниях, больших длины свободного пробега, фононы рассеиваются в основном за счет процессов переброски [13], и «фононное давление» на примесные атомы значительно ослабевает. При этом в кристалле устанавливается некоторый градиент температуры [14], который особенно возрастает вблизи поверхности [9].

При условиях, когда концентрация H^0 в газовой фазе составляет $n_H \approx 5\cdot 10^{14}$ см⁻³ (что соответствует экспериментальным наблюдениям), количество атомов H, которые рекомбинируют на одном поверхностном атоме за 1 с (N_R) составляет порядка 10^3 . Поскольку концентрация поверхностных атомов n_s составляет примерно 10^{15} см⁻², поток рекомбинации R ($R=N_R n_s$) в этом случае составит около 10^{18} см⁻²·с⁻¹.

Ввиду того, что энергия самого высокоэнергетического фонона (с дебаевской частотой) $E=\hbar\omega$ (для Ge $\omega=4,8\cdot 10^{13}$ Гц) составляет 0,037 эВ, в результате одного акта рекомбинации количество фононов N_F , которые испускаются из поверхностного слоя в объем (с учетом процесса

аккомодации), превышает 10^2 (даже если учитывать, что средняя энергия фононов близка $\hbar\omega_D$). То есть поток фононов P_F с поверхности в объем ($P_F = RN_F$) составляет больше 10^{20} см⁻²·с⁻¹, следовательно, можно говорить о так называемом фононном ветре, который возникает на поверхности кристалла под воздействием H^0 и распространяется в его объем.

Силу «фононного давления» на расстоянии порядка длины свободного пробега фонона, который действует на атом примеси, можно записать как [15]

$$\bar{F}_\phi = 3v_\Gamma k\nabla T \left[\frac{\sigma^*}{\sigma} - \frac{\Omega^*}{\Omega} \right], \quad (3)$$

где v_Γ – постоянная Грюнайзена;

∇T – градиент температуры;

σ^*, σ – сечение рассеивания фонона на атоме примеси и на атоме кристаллической решетки соответственно;

Ω^*, Ω – объем примесного атома и атома кристаллической решетки соответственно.

В [15] соотношение сечений рассеяния определяется как:

$$\frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{\chi\pi\Theta}{6\hbar v_3 n^*},$$

где χ – теплопроводность;

n^* – число атомов в единице объема.

Сила \bar{F}_ϕ снижает энергетический барьер атома при элементарном прыжке из одного междоузлия в другое на величину

$$\Delta E = \bar{F}_\phi a, \quad (4)$$

где a – длина прыжка.

Коэффициент стимулируемой диффузии в этом случае можно записать как

$$D_{\text{хсд}} = D_0 \exp\left[\frac{-(E_a - \Delta E)}{kT}\right]. \quad (5)$$

Следовательно, коэффициент диффузии примеси, стимулируемой атомарным водородом, за счет влияния фононного давления возрастает в «активной зоне» по экспоненциальному закону $\exp(\Delta E/k)$.

Выполним оценку влияния фононного давления в активной зоне системы Cu–Ge, принимая температуру на поверхности близкой температуре плавления германия (1209 К), температуру образца в объеме $T = 320$ К, температуру Дебая $\Theta = 371$ К, $v_\Gamma = 2$, $\chi = 0,6$ Вт·см⁻¹, атомный радиус положительного иона меди $r^* = 9,6\cdot 10^{-11}$ м, радиус атома Ge $r=1,22\cdot 10^{-10}$ м. Подставляя эти значения в (3)–(5), получаем, что скорость диффузии межузельных атомов меди под действием фононного давления в активной зоне возрастает примерно в 45 раз.

Проведенные расчеты показали, что влияние фононов (особенно продольных), которые генерируются в результате химической реакции, распространяется на глубину около 0,01 мкм, на которой действует фононный ветер. Несмотря на незначительный импульс, фононы, рассеиваясь на дефектах решетки, передают энергию и импульс (направленный в объем кристалла) примесным атомам, способствуя тем самым миграции атомов в приповерхностной области.

Учитывая поверхностную концентрацию примесных атомов ($C_{0Cu} \approx 1,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), можно рассчитать концентрацию атомов на единицу поверхности C_s в активной зоне ($C_{sCu} \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$), т. е. на одном примесном атоме рассеивается за 1 с порядка 10^3 фононов (в системе Cu – Ge).

Коэффициенты диффузии определялись по кривым 2 на рисунке (в этом случае на поверхности образца еще есть остатки пленки металла) в приближении, что диффузия в полуограниченный образец с нулевой начальной концентрацией примеси происходит через поверхность, на которой поддерживается постоянная концентрация этой примеси. Среднее значение коэффициента стимулируемой диффузии для системы Ni – Ge составило примерно $4,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, а термической диффузии (при $T=320 \text{ К}$) – около $1,8 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$. Среднее значение коэффициента стимулируемой диффузии для системы Cu – Ge составило около $3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$. Расчет коэффициента термической диффузии Cu при температуре эксперимента 310 К дал значения для междоузельного механизма $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, для вакансионного $3,4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$. Однако при температурах, меньших 1050 К, диффузия по междоузлиям в обычных условиях не происходит, т. к. атомы меди не могут при этом находиться в междоузлиях [6].

Можно оценить концентрацию атомов Cu в междоузлиях кристалла Ge как [13]

$$1/l_{\text{пр}} = \pi R_0^2 n_\phi, \quad (6)$$

где $l_{\text{пр}}$ – длина предельного рассеивания фононов;
 R_0 – радиус дефектной области;
 n_ϕ – концентрация дефектов.

Приняв $l_{\text{пр}} \approx 10^{-4} \text{ мм}$ (размер области с аномально высокой концентрацией) и $R_0=0,2 \text{ нм}$, получаем $n_\phi \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Это значение показывает, что атомы меди могут локализоваться не только в междоузлиях, но и на микро- и макродефектах, особенно дислокациях, которые существуют в приповерхностной области кристалла в условиях эксперимента.

В процессе обработки структур «металл – полупроводник» измерялись их ВАХ на измерителе характеристик Л2-56. На начальных стадиях обработки (до 10–15 минут, когда ВАХ еще линейна) наблюдалось уменьшение контактного сопротивления (расчет по ВАХ) на 15–20%. При длительной обработке формировались ВАХ, характерные для диодной структуры.

Проведенные исследования адгезионной прочности сформированного контакта «металл – полупроводник» методом отрыва показали увеличение адгезии металлической пленки к германовой подложке в 4–5 раз при обработке структуры в водороде в течение 10–30 минут (в зависимости от концентрации H). Отслоения пленки не наблюдалось. Следовательно, можно говорить о взаимной гетеродиффузии материалов, в ходе которой возникает эффект «перемешивания».

Предполагается, что эффективность данной технологии может быть еще увеличена для реальных структур, однако для каждого конкретного случая потребуется отработка оптимальных режимов.

Проведенные исследования показали, что рассмотренный активированный процесс диффузии примеси в приповерхностные слои кристалла может быть использован для создания омических контактов полупроводниковых устройств на основе структур «металл – полупроводник» с минимальным контактным сопротивлением. Такая водородостимулированная технология создания гетероструктур отличается существенным уменьшением общей температуры процесса, что снижает влияние «температурного удара» на параметры уже созданных кристаллов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. S. Noor Mohammad Contact mechanisms and design principles for alloyed ohmic contacts to n-GaN // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 95, Iss. 12. – P. 7940–7952. – DOI: 10.1063/1.1712016.
2. Матюшин В. М., Концеус С. И., Полежа Д. О. Влияние низкотемпературной обработки атомарным водородом на систему медь – германий // Украинський фізичний журнал. – 2002. – Т. 47, № 1. – С. 69–72. [Matyushin V. M., Kontseus S. I., Polekha D. O. // Ukrayins'kii fizichnii zhurnal. 2002. Vol. 47, N 1. P. 69]
3. Жавхаров Е. Л., Бялик Г. А., Матюшин В. М. Низкотемпературная кристаллизация тонких пленок Ni под воздействием атомарного водорода // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33. – Вып. 13. – С. 64–71. [Zhavzharov E. L., Byalik G. A., Matyushin V. M. // Pis'ma v ZhTF. 2007. Vol. 33. Iss. 13. P. 64]
4. Матюшин В. М., Савин В. В. Распыление пленок индия в среде атомарного водорода // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, № 7. – С. 1291–1294. [Matyushin V. M., Savin V. V. // Zhurnal fizicheskoi khimii. 2001. Vol. 75, N 7. P. 1291]
5. Волькенштейн Ф. Ф., Горбань А. Н., Соколов В. А. Радиалорекомбинационная люминесценция полупроводников. – Москва: Наука, 1976. [Vol'kenshtein F. F., Gorban' A. N., Sokolov V. A. Radikalorekombinatsionnaya lyumines-tsentsiya poluprovodnikov. Moskva: Nauka, 1976]
6. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. – Ленинград: Наука, 1972. [Boltaks B. I. Diffuziya i tochechnye defekty v poluprovodnikakh. – Leningrad: Nauka, 1972]
7. Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. – Москва: Наука, 1967.

[Glazov V. M., Zemskov V. S. Fiziko-khimicheskie osnovy legirovaniya poluprovodnikov. Moskva: Nauka. 1967]

8. Лавренко В. А. Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. — Киев: Наукова думка, 1973. [Lavrenko V. A. Rekombinatsiya atomov vodoroda na poverkhnosti tverdykh tel. Kiev: Naukova dumka, 1973]

9. Аскарков Б. А., Зайковская М. А., Каримов М. В. Радиационно-активируемые процессы в кремнии. — Ташкент: ФАН, 1977. [Askarov B. A., Zaikovskaya M. A., Karimov M. V. Radiatsionno-aktiviruemye protsessy v kremnii. Tashkent: FAN, 1977]

10. Могилевский В. М., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводника. — Москва: Наука, 1972. [Mogilevskii V. M., Chudnovskii A. F. Teploprovodnost' poluprovodnika. Moskva: Nauka, 1972]

11. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. — Москва: Мир, 1978. [Stounkhem A. M. Teoriya defektov v tverdykh telakh. Moskva: Mir, 1978]

12. Classbrenner C. J., Sluck G. A. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 134, Iss. 4A. — P. A1058–A1069. — DOI: 10.1103/PhysRev.134.A1058

13. Давыдов А. С. Теория твердого тела. — Москва: Наука, 1976. [Davydov A. S. Teoriya tverdogo tela. Moskva: Nauka, 1976]

14. Buda M. J. Zagadnilnie termodyfuzji w ciatach stalych // Buil, Wojsk, Acad. Fech. — 1977. — Vol. 26, N 6. — P. 49–59.

15. Кузьменко П. П. Об увлечении диффундирующих ионов фононами в металлах // Украинский физический журнал. — 1970. — Т. 15, № 12. — С. 1970–1973. [Kuz'menko P. P. // Ukrainskii fizicheskii zhurnal. 1970. Vol. 15, N 12. P. 1970]

*Дата поступления рукописи
в редакцию 21.06 2012 г.*

Matyushin V. M., Zhavzharov E. L. **Hydrogen-stimulated migration of metal atoms in «metal — semiconductor» structures.**

Keywords: ohmic contacts, heterodiffusion, atomic hydrogen.

The article presents experimental results of the effect atomic hydrogen has on the Cu–Ge and Ni–Ge structures. It has been shown experimentally that the treatment of structures at room temperature is accompanied by the introduction of metal atoms with an abnormally high concentration in the surface layers of thickness up to 1 mm.

Ukraine, Zaporozhye National Technical University.

Матюшин В. М., Жавжаров Є. Л. **Стимульована воднем міграція атомів металів в структурах «метал — напівпровідник».**

Ключові слова: омичні контакти, гетеродифузія, атомарний водень.

У роботі представлено результати експериментального та теоретичного дослідження впливу атомарного водню на структури Cu–Ge, Ni–Ge. Експериментально показано, що обробка структур при кімнатних температурах супроводжується проникненням атомів металу з аномально високою концентрацією в приповерхневий шар товщиною до 1 мкм.

Україна, Запорізький національний технічний університет.

ВЫСТАВКИ. КОНФЕРЕН-



**8—13 сентября 2013 г.
Украина, Севастополь**

Направления работы конференции:

1. Твердотельные приборы и устройства СВЧ;
 - 1а. Моделирование и автоматизированное проектирование твердотельных приборов и устройств;
2. Электровакуумные и микровакуумные приборы СВЧ;
3. Системы СВЧ связи, вещания и навигации;
 - 3а. Информационные технологии в телекоммуникациях (в т. ч. интеллектуальные системы);
4. Антенны и антенные элементы;
5. Пассивные компоненты;
 - 5а. Материалы и технология СВЧ-приборов;
 - 5б. Нанoeлектроника и нанотехнология;
6. СВЧ-электроника сверхбольших мощностей и эффекты;
 - 6а. Электромагнитная и радиационная стойкость материалов и электронной компонентной базы;
7. СВЧ-измерения;
8. Прикладные аспекты СВЧ-техники;
 - 8а. Микроволновые технологии и техника в биологии и медицине;
9. Радиоастрономия, дистанционное зондирование и распространение радиоволн;
- Н. История развития радиотехнологий и телекоммуникаций (5-е Федотовские чтения).

Tel: +380-50-3931288
Fax: +380-692-435258
e-mail: crimico.org@gmail.com
<http://www.crimico.org>

23rd International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology»
8-13 September 2013г., Sevastopol, Ukraine

Крымико 2013 Crimico

September 8-13, 2013, Sevastopol, Ukraine
23rd International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology»