

УДК 541.135:621.382

В.Г. Божков, Т.П. Бекезина, В.А. Бурмирова

Диоды с барьером Шоттки на основе термостойких контактов Ir-GaAs и Pt/Ir-GaAs, созданных электрохимическим осаждением

Работа посвящена исследованию термической устойчивости контактов Ir-GaAs и Pt/Ir-GaAs, полученных электрохимическим осаждением с использованием технологии, разработанной авторами. Выбор металлизации обусловлен целым рядом причин, о которых сказано ниже. Одна из важнейших – повышенная термическая устойчивость контактов, которая делает их перспективными для силовых приборов полупроводниковой электроники в широком диапазоне частот. Исследовались прямые и обратные вольт-амперные характеристики (ВАХ) контактов в диапазоне диаметров от 500 до 5 мкм и их параметры: показатель идеальности ВАХ n , измеряемая и эффективная высоты барьера ϕ_{bm} и ϕ_{bi} , обратное напряжение. Показано, что защита иридия тонким слоем Pt повышает его термическую устойчивость. Необходимо отметить необычно более высокую термическую устойчивость контактов с малым диаметром.

Ключевые слова: арсенид галлия, иридий, электрохимическое осаждение, вольт-амперная характеристика, термическая стабильность, показатель идеальности, высота барьера.

DOI: 10.21293/1818-0442-2021-25-1-48-52

По целому ряду свойств иридий можно отнести к наиболее интересным материалам для полупроводниковой электроники, в частности, для диодов на основе контактов с барьером Шоттки. Достоинства этого металла в химической стойкости, тугоплавкости (температура плавления ~ 2447 К), однородности и мелкозернистости структуры. Иридий имеет весьма близкие с GaAs значения коэффициентов теплового расширения (α): $6,66 \times 10^{-6}$ и $6,86 \times 10^{-6}$ K $^{-1}$ соответственно (для сравнения α (Pt) = $9,0 \times 10^{-6}$ K $^{-1}$, α (Ta) = $5,3 \times 10^{-6}$ K $^{-1}$). Это может положительно влиять на уровень механических напряжений в структуре Ir-GaAs и плотность дефектов, образующихся при термических отжигах. Известно, что контакт Ir-GaAs имеет максимальную для исследованных металлов платиновой группы энергию активации взаимодействия в системе металл-GaAs (M-GaAs): $\sim 3,15$ эВ [1]. Процесс взаимодействия проходит в основном в диапазоне температур 500–650 °С (начало – 400 °С), когда формируются фазы IrGa и IrAs $_2$ [1]. Благодаря мелкозернистой структуре (размер зерна 10–20 нм) в контакте Ir-GaAs формируется наиболее однородная (для полублагородных металлов) слоистая структура GaAs/IrAs $_2$ /IrGa/Ir [1–3]. В работе [4] показано, что контакты Ir-GaAs с барьером Шоттки, полученные электронно-лучевым напылением, сохраняют хорошие параметры при быстром отжиге (10 с), по крайней мере, до 800 °С, а использование сплава Ir-Al позволяет поднять эту температуру до 950 °С.

Вместе с тем, высокая температура плавления может создать проблемы для нанесения металла на полупроводник. Во многих случаях эту проблему можно решить использованием электрохимического осаждения металла. Первые попытки создания электрохимических контактов Ir к n-GaAs были предприняты В.А. Батенковым с сотрудниками [5–7]. Однако использованные авторами электролиты характеризуются быстрым старением, либо большой трудоемкостью получения и относительно невысо-

ким качеством контактов. Существенный шаг в получении качественных электрохимических контактов Ir-GaAs был сделан разработкой электролита для осаждения Ir на GaAs, защищённого патентом [8]. Детальное исследование характеристик контактов Ir-GaAs, полученных с его использованием, подтвердило их высокое качество [9]: показатель идеальности вольт-амперной характеристики (ВАХ) $n < 1,1$ для контактов с диаметрами от 500 до 5 мкм; эффективная высота барьера $\phi_b \sim 0,9$ В практически совпадает с высотой барьера напыленных контактов; пробивное напряжение близко к теоретическому значению. В предлагаемой работе исследуется термическая устойчивость контактов Ir-GaAs, а также контактов с двухслойной металлизацией Pt/Ir-GaAs при кратковременных (10 мин в атмосфере водорода) воздействиях температуры.

Получение контактов и методы исследования

Контакты создавались на структурах n-n $^+$ GaAs, с толщиной эпитаксиального слоя 0,7 мкм и неоднородным распределением примеси: концентрация в приповерхностном слое толщиной 0,2 мкм – 8×10^{16} см $^{-3}$, в остальной области – 3×10^{16} см $^{-3}$. Осаждение Ir проводилось в окна в диэлектрике (SiO $_2$), нанесённом пиролитическим окислением моносилана при температуре 360 °С. Толщина оксида 0,5 мкм. Обработка поверхности в окнах непосредственно перед осаждением металла включала обезжиривание, удаление собственного оксида в аммиачном растворе и промывку в деионизованной воде. Толщина осадка контролировалась временем осаждения и могла изменяться в диапазоне 50–250 нм. Используемые в экспериментах слои Ir и Pt не превышают обычно 100 нм. Диапазон диаметров контакта (D) – от 5 до 500 мкм.

Используемый электролит содержит сульфатные комплексы иридия неуставленной структуры, образующиеся в водном растворе, содержащем (г/л): гексахлоридиевую кислоту (в пере-

счете на иридий 3–6,5), сульфаминовую кислоту (30–60), при термообработке раствора на водяной бане при температуре 100 °С в течение 3–4 ч до перехода исходной красно-коричневой окраски раствора в устойчивую оранжево-желтую. На основании данных спектрофотометрии и инфракрасной спектроскопии можно заключить, что в электролите содержатся преимущественно биядерные сульфаматные комплексы иридия, в которых один ион иридия имеет степень окисления +3, а другой +4. Из полученного таким образом электролита проводилось осаждение иридия на арсенид галлия. Оптимальный режим осаждения, позволяющий получить качественное покрытие, соответствует температуре электролита 20–65 °С, катодной плотности тока от 0,1 до 2 А/дм² (предпочтительно от 0,3 до 0,5 А/дм²) без перемешивания; значение рН электролита в диапазоне от 0,5 до 0,8. Выход иридия по току при плотности тока 0,3 А/дм² в зависимости от температуры составляет (14–96)%.

Учитывая зависимость параметров ВАХ n , Φ_{bm} , Φ_b от смещения (тока), их измерения для контактов различного диаметра проводились в узком диапазоне токов (10^{-6} – 10^{-5}) А. Используемые в расчёте константы: постоянная Ричардсона $R^* = 8,16 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$, относительная диэлектрическая проницаемость GaAs – $\epsilon_{s0} = 13,1$. Измерения ВАХ проводились на анализаторе полупроводниковых приборов Agilent B1500. Параметры ВАХ определялись из их анализа на основе модели контакта с барьером Шоттки с нелинейной зависимостью высоты барьера от смещения [10].

Последовательный анализ показывает, что точное выражение для ВАХ в прямом направлении для каждого тока и смещения может быть представлено через определяемые из ВАХ параметры: высота барьера Φ_{bn} и показатель идеальности n при этом токе [10]

$$I = AR^*T \exp\left(\frac{q\Phi_{bn}}{nkT}\right) \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right). \quad (1)$$

Здесь A – площадь контакта; I и V – ток и напряжение; q – заряд электрона; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана. Достоинство величины $\Phi_{bn} = n\Phi_{bm}$, имеющей смысл некоторой условной высоты барьера, в возможности простого представления ВАХ контакта (1) и одновременно в довольно простой связи Φ_{bn} с эффективной (Φ_{bI}) и измеряемой высотой барьера:

$$\Phi_{bn} = n\Phi_{bm} = \Phi_{bI} + (n-1) \frac{kT}{q} \ln \frac{AR^*T^2}{I}, \quad (2)$$

Измеряемая высота барьера Φ_{bm} определяется непосредственно из ВАХ по току насыщения I_s при заданном прямом токе (обычно $\bar{I} = 10^{-6}$ А), n – показатель идеальности, измеренный при том же токе:

$$\Phi_{bm} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{AR^*T^2}{I_s} \right), \quad (3)$$

$$n = \left(\frac{q}{kT} \frac{dV}{d \ln I} \right)_{V=\bar{V}, I=\bar{I}}. \quad (4)$$

Эти соотношения позволяют, согласно (2), определить эффективную (наиболее близкую к реальной [10]) высоту барьера Φ_{bI} , которая соответствует току \bar{I} . Как следует из (2), при $n = 1$ (т.е. для идеального контакта) выполняется равенство $\Phi_{bI} = \Phi_{bn} = \Phi_{bm}$ (иногда для Φ_{bI} используется обозначение $\Phi_b \equiv \Phi_{bI}$). Появление трёх высот барьеров при описании ВАХ реального контакта связано с нелинейной зависимостью высоты барьера от смещения [10], которая, несмотря на кажущуюся малость, оказывает очень сильное влияние на определяемые параметры. В пренебрежении нелинейностью высоты барьера и одновременно при $n > 1$ (т.е. при $n = \text{const}$) выражение (2) приобретает известный из литературы вид [11]

$$\Phi_b = n\Phi_{b0} - (n-1)\Phi_s, \quad (5)$$

где $q\Phi_s$ – положение уровня Ферми относительно зоны проводимости, Φ_{b0} – высота барьера при нулевом смещении на контакте.

Результаты исследований

На рис. 1, *a* и *б* представлены образцы ВАХ-контактов Ir-GaAs и Pt/Ir-GaAs соответственно. Характеристики отличаются достаточно высоким совершенством: показатель идеальности $< 1,1$ для всех диаметров контактов, хотя для самых малых диаметров значения n несколько увеличиваются. Для больших диаметров контактов замечен рост последовательного сопротивления (при больших токах), который согласно [9], связан с достаточно малой толщиной металлизации (эффект растекания при измерении с использованием точечного зонда) и практически не замечен для малых контактов (с малой длиной растекания) и контактов с дополнительным слоем Pt.

Зависимости измеряемых параметров ВАХ Φ_{bm} и n от температуры отжига при различных диаметрах контактов в диапазоне температур отжига от 300 до 500–550 °С (рис. 2, *a* и *б*), свидетельствуют, что деградация характеристик ярче проявляется в контактах большого диаметра. Для контактов Ir-GaAs после отжига при 500 °С на достаточно высоком уровне ($n < 1,2$) сохраняются параметры только у контактов с диаметрами 5 и 15 мкм. Наглядно это продемонстрировано на рис. 3, *a*. Деградация характеристик проявляется в росте избыточного тока, связанного, вероятно, с ростом плотности дефектов, генерируемых межфазным взаимодействием. Ток растёт с ростом площади контакта. Исключение для $D = 100$ мкм свидетельствует, что наблюдаемая деградация, вероятно, обусловлена воздействием факторов, которые при дальнейшем совершенствовании технологии могут быть устранены.

В деградации характеристик при 500 °С важную роль, возможно, играет недостаточно однородное осаждение Ir: утолщение осадка к периферии

контакта. В контактах большой площади оно выражено особенно сильно, тогда как в контактах малой площади не столь значительно [9]. Утолщение металла по периферии контакта способствует росту в этой области упругих механических напряжений, их релаксации (пластической деформации) и ускорен-

ному межфазному взаимодействию при отжиге. Последнее на начальной стадии может носить характер взаимной диффузии по «слабым» (дефектным) местам, т.е. характер нарушений, влияющих на ВАХ. Контакты с диаметром 5 мкм, судя по всему, подвержены этому в меньшей степени.

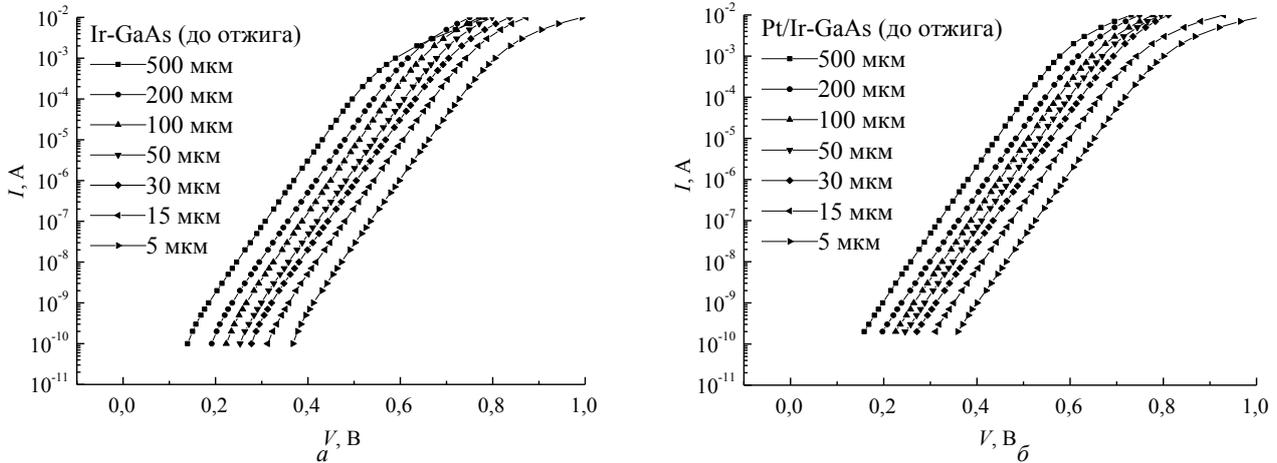


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики контактов различного диаметра при комнатной температуре: *a* – Ir-GaAs; *б* – Pt/Ir-GaAs

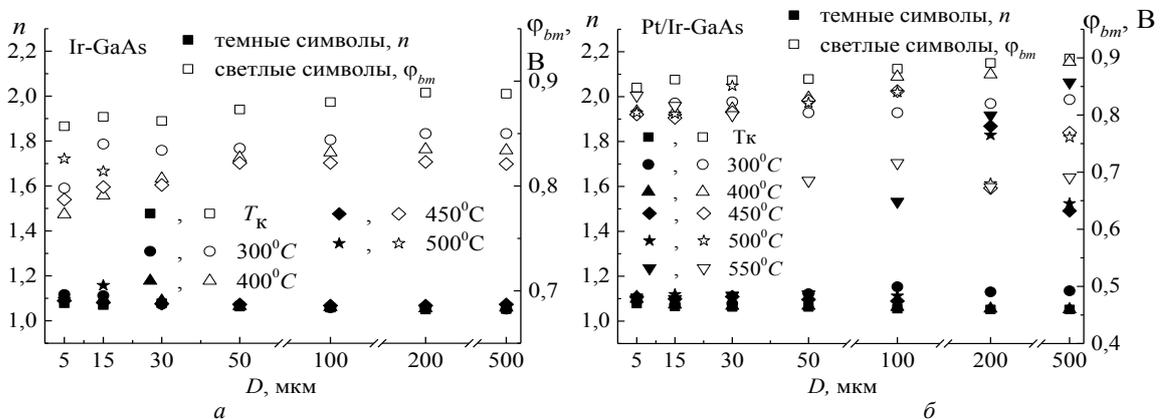


Рис. 2. Зависимость параметров ВАХ показателя идеальности и высоты барьера от температуры отжига для контактов различного диаметра: *a* – Ir-GaAs; *б* – Pt/Ir-GaAs

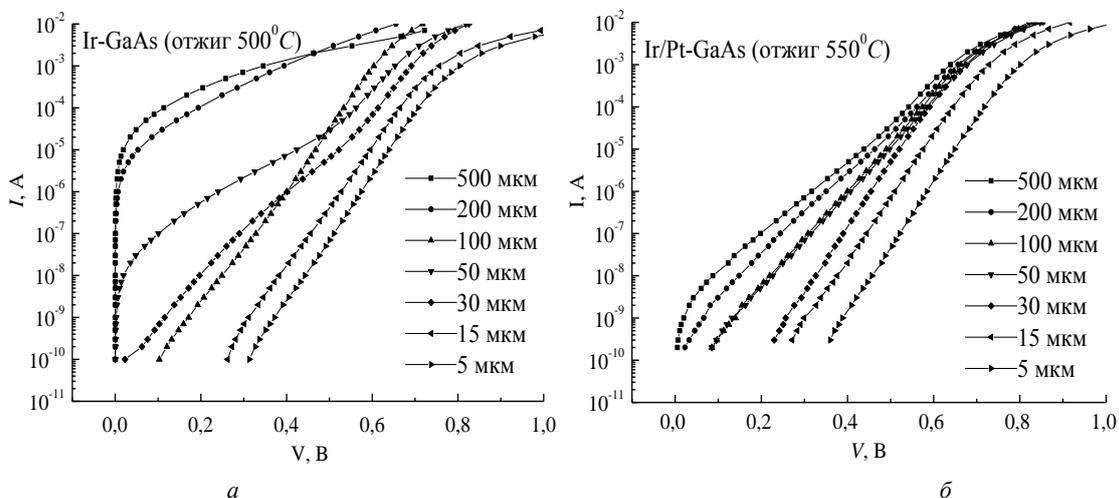


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики контактов различного диаметра при температуре отжига 500 и 550 °С соответственно: *a* – Ir-GaAs; *б* – Pt/Ir-GaAs

Что касается зависимости от отжига высоты барьера ϕ_{bm} , то нетрудно убедиться, что она падает по мере роста температуры. Наиболее заметное уменьшение при 300 °С связано, вероятно, с изменением структуры промежуточного оксидного слоя в контакте, которое сопровождается изменением его зарядового состояния, влияющего на высоту барьера.

Дальнейшее изменение ϕ_{bm} более вероятно связано с началом и продолжением межфазного взаимодействия, протекающего при этих температурах (см. выше). На рисунке не показаны значения эффективной высоты барьера ϕ_{bI} , которые при несколько большей величине изменяются примерно также, учитывая связь между ϕ_{bm} и ϕ_{bI} согласно (2).

Контакты Pt/Ir-GaAs отличаются большей термической устойчивостью в сравнении с контактами Ir-GaAs, примерно на 50–100 °С (см. рис. 2, б и 3, б). На последнем рисунке показаны ВАХ различных контактов при отжиге 550 °С. Хотя характер искажений ВАХ принципиально остается таким же, как для контактов с Ir (рост избыточного тока с ростом диаметра контакта), однако выражены они даже при отжиге 550 °С не столь ярко. Из ВАХ можно оценить значение показателя идеальности и для контактов с большими диаметрами (см. рис. 2, б). Такое поведение может означать, что наличие покрытия из слоя Pt сдерживает все межфазные процессы, которые ведут к деградации контактов. Из литературы известно, что металлы с малой толщиной более интенсивно взаимодействуют с полупроводником из-за их термодинамически неравновесного состояния (высокой свободной энергии). Можно предположить, что нанесенный слой Pt способствует формированию более устойчивого состояния в системе Pt/Ir-GaAs, требующего большей температуры для возбуждения процессов взаимодействия.

Обратные характеристики контактов с Ir и Pt/Ir носят качественно такой же характер, как и характеристики, приведённые в [9]. Пробой в них, судя по величине пробивного напряжения $V_{пр}$, носит локальный характер и, вероятно, связан с дефектами структуры с высокими встроенными электрическими полями, облегчающими пробой. На величину $V_{пр}$ в обоих типах контактов значительное влияние оказывает периферийный диэлектрик (SiO_2) (как и в контакте с Ir, согласно [9]). Авторы объясняют это наличием больших упругих напряжений по периферии контакта, которые способствуют пробоем благодаря уменьшению ширины запрещённой зоны. На это указывает тот факт, что удаление SiO_2 с периферии контакта приводит к резкому росту пробивного напряжения. Для установления истинной природы реальных обратных характеристик контактов GaAs с Ir и Pt/Ir требуются дополнительные исследования.

Литература

1. Interfacial interactions of evaporated iridium thin films with (100) GaAs / К.М. Ю., Т. Сандс, J.M. Jaklevic, E.E. Haller // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 62, No. 5. – P. 1815–1820.

2. A comparative study of phase stability and film morphology in thin-film M/GaAs systems (M = Co, Rh, Ir, Ni, Pd, and Pt) / T. Sands, V.G. Keramidias, K.M. Yu, J. Washborn, K.J. Krishnan // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 62, No. 5. – P. 2070–2079.

3. Schulz K.J. Interfacial reactions in the Ir/GaAs system / K.J. Schulz, O.A. Musbah, Y.A. Chang // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 67, No. 11. – P. 6798–6806.

4. High-temperature stable Ir-Al/n-GaAs Schottky diodes / T. Lalinsky, D. Greģusova, Z. Mozolova, J. Breza, P. Vogrinčić // Applied Physics Letters. – 1994. – Vol. 64, No. 14. – P. 1818–1820.

5. Батенков В.А. Влияние температуры и газовой среды на деградацию диодов с барьером Шоттки / В.А. Батенков, Л.Н. Сысоева // Арсенид галлия: тезисы докладов. IV Всесоюз. совещания по исследованию арсенида галлия. – Томск: Изд-во ТГУ, 1978. – С. 50–51.

6. Батенков В.А. Электроосаждение иридия на арсенид галлия / В.А. Батенков, Л.В. Фомина, Я.Г. Панов // Известия АлтГУ. – 1996. – № 1. – С. 65–67.

7. Батенков В.А. Создание выпрямляющих контактов к арсениду галлия электроосаждением платиновых металлов / В.Ф. Батенков, Л.В. Фомина, Е.М. Сарыгина // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: матер. II Всерос. науч. конф. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – Т. 2. – С. 210–212.

8. Пат. 2 530 963 РФ, МПК С 25 D 3/50, С 25 D 7/12. Электролит для химического осаждения иридия на арсенид галлия и способ его приготовления / Т.П. Бекезина (РФ), Г.М. Мокроусов (РФ), В.Г. Божков (РФ), В.А. Бурмистрова (РФ), Н.А. Торхов (РФ), А.В. Шмаргунов (РФ). – № 2013 101 201/02; заявл.10.01.13; опублик. 20.10.14, Бюл. № 29.

9. The Ir-n-GaAs Schottky barrier contacts made by electrochemical deposition / V.G. Bozhkov, A.V. Shmargunov, T.P. Bekezina, N.A. Torkhov, V.A. Novikov // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115. – P. 224505.

10. Божков В.Г. Контакты металл – полупроводник: физика и модели. – Томск: ИД Том. гос. ун-та, 2016. – 528 с.

11. Wagner L.F. A note on the correlation between the Schottky-diode barrier height and the ideality factor as determined from I-V measurements / L.F. Wagner, R.W. Joung, A. Sugeran // IEEE Electron Device Letters. – 1983. – Vol. EDL-4, No. 9. – P. 320–322.

Божков Владимир Григорьевич

Доктор техн. наук, проф., вед. науч. сотр.

Акционерно общества «Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов» (АО «НИИПП») Красноармейская ул., д. 99а, г. Томск, Россия, 634034
Тел.: +7 (382-2) 28-81-22
Эл. почта: bozhkov_vg@niipp.ru

Бекезина Татьяна Петровна

Науч. сотр. АО «НИИПП»

Красноармейская ул., д. 99а, г. Томск, Россия, 634034
Тел.: +7 (382-2) 28-81-22
Эл. почта: t-bekezina@mail.ru

Бурмистрова Виктория Андреевна

Инженер-технолог 2-й кат. АО «НИИПП»

Красноармейская ул., д. 99а, г. Томск, Россия, 634034
Тел.: +7 (382-2) 28-81-22
Эл. почта: burmistrova_va@niipp.ru

Bozhkov V.G., Bekezina T.P., Burmistrova V.A.
Schottky barrier diodes based on thermally resistant Ir-GaAs and Pt/Ir-GaAs contacts created by electrochemical deposition

The article is devoted to the study of the thermal stability of Ir-GaAs and Pt/Ir-GaAs contacts obtained by electrochemical deposition using technology developed by the authors. The choice of metallization is due to a number of reasons, which are discussed in the paper. One of the most important ones is the increased thermal stability of contacts, that enables its use in power devices of semiconductor electronics in wide frequency range. The forward and reverse current – voltage (I – V) characteristics of the contacts in the range of diameters from 500 to 5 μm and their following parameters are studied: ideality factor n , measured and effective barrier heights Φ_{bm} and Φ_{bl} , reverse voltage. It has been shown that the covering of iridium with a thin layer of Pt increases its thermal stability. A peculiarity of the results is a higher thermal stability of contacts with a small diameter.

Keywords: gallium arsenide, iridium, electrochemical deposition, current-voltage characteristics, thermal stability, ideality factor, barrier height.

DOI: 10.21293/1818-0442-2021-25-1-48-52

References

1. Yu K.M., Sands T., Jaklevic J.M., Haller E.E. Interfacial interactions of evaporated iridium thin films with (100) GaAs. *Journal of Applied Physics*, 1987, vol. 62, no. 5, pp. 1815–1820.
2. Sands T., Keramidas V.G., Yu K.M., Washborn J., Krishnan K. A comparative study of phase stability and film morphology in thin-film M/GaAs systems (M = Co, Rh, Ir, Ni, Pd, and Pt). *Journal of Applied Physics*, 1987, vol. 62, no. 5, pp. 2070–2079.
3. Schulz K.J., Musbah O.A. and Chang Y.A. Interfacial reactions in the Ir/GaAs system. *Journal of Applied Physics*, 1990, vol. 67, no. 11, pp. 6798–6806.
4. Lalinsky T., Grešusova D., and Mozolova Z., Breza J., Vogrinčić P. High-temperature stable Ir-Al/n-GaAs Schottky diodes. *Applied Physics Letters*, 1994, vol.64, no. 14, pp. 1818–1820.
5. Batenkov V.A., Syssoeva L.N. *Efekt temperatury i gazovoi sredy na degradatsiyu diodov s barierom Schottky* [The effect of temperature and gas environment on the degradation of diodes with a Schottky barrier]. Arsenid Galliya: Tezisy dokladov. Chetvertoe Vsesoyuznoe Soveshchanie po Issledovaniyu Arsenida Galliya [Gallium arsenide: Thesis of proceedings. Fourth All-Union Conference on the Study of Gallium Arsenide]. Tomsk: TSU Publishing House, 1978, pp. 50–51 (in Russ.).
6. Batenkov V.A., Fomina L.V., Panov Ya.G. *Elektroosazhdenie iridiya na arsenid galliya* [Electrodeposition of iridium on gallium arsenide]. *Izvestiya AltGU*, 1996. No. 1, pp. 65–67 (in Russ.).
7. Batenkov V.A., Fomina L.V., Sarygina E.M. *Sozdanie vypriamlyayushih kontaktov k arsenidu galliya eletroosashdeniem platinovyh metallov* [Creating rectifying contacts to gallium arsenide by electrodeposition of platinum metals]. *Khimiya i khimicheskaya Tekhnologiya na Rubezhe Tysyachetii: Materialy II Vserossiiskoi nauch. konf.* [Chemistry and chemical technology at the turn of the millennium: Materials of the II All-Russian Scientific Conference], Tomsk, 2002, vol. 2, pp. 210–212 (in Russ.).
8. Bekezina T.P., Mokrousov G.M., Bozhkov V.G., Burmistrova V.A., Torkhov N.A., Shmargunov A.V. *Electrolit dlia a elektrokhimicheskogo osazhdeniya iridiya na arsenide gallium I sposob ego prigotovleniya* [Electrolyte for electrochemical deposition of iridium on gallium arsenide and method of preparation thereof]. Patent RF, no. 2530963, 2014 (in Russ.).
9. Bozhkov V.G., Shmargunov A.V., Bekezina T.P., Torkhov N.A., and Novikov V.A. The Ir-n-GaAs Schottky barrier contacts made by electrochemical deposition *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, pp. 224505.
10. Bozhkov V.G. *Kontakty metall – poluprovodnik: fizika i modeli* [Contacts metal – semiconductor: physics and models]. Tomsk: Publishing House of TGU, 2016, 528 p. (in Russ.).
11. Wagner L.F., Joung R.W., Sugerma A. A note on the correlation between the Schottky-diode barrier height and the ideality factor as determined from I-V measurements. *IEEE Electron Device. Letters*. 1983, vol. EDL-4, no. 9, pp. 320–322.

Vladimir G. Bozhkov

Doctor of Science in Engineering, Professor,
 Leading researcher, Department of Semiconductor Devices
 Research Institute of Semiconductor Devices
 99a, Krasnoarmeyskaya st., Tomsk, Russia, 634034
 Phone: +7 (382-2) 28-81-22
 Email: bozhkov_vg@niipp.ru

Tatyana P. Bekezina

Researcher, Department of Semiconductor Devices, Research
 Institute of Semiconductor Devices
 99a, Krasnoarmeyskaya st., Tomsk, Russia, 634034
 Phone: +7 (382-2) 28-81-22
 Email: t-bekezina@mail.ru

Victoriya A. Burmistrova

Engineer-Technologist of 2nd category,
 Department of Semiconductor Devices,
 Research Institute of Semiconductor Devices
 99a, Krasnoarmeyskaya st., Tomsk, Russia, 634034
 Phone: +7 (382-2) 28-81-22
 Email: burmistrova_va@niipp.ru