

05;06

©1995 г.

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ МЕТАЛЛ–GaAs В ПРИСУТСТВИИ ВТОРОГО КОМПОНЕНТА МЕТАЛЛИЗАЦИИ

*В.В.Миленин, В.Г.Ляпин, А.А.Наумовец*

Институт физики полупроводников АН Украины,  
252650, Киев, Украина  
(Поступило в Редакцию 17 октября 1994 г.)

Исследованы механизмы формирования и свойства межфазных границ в барьерных системах Шоттки с двухкомпонентной металлизацией. Объектами исследования служили гетероструктуры Au–Cr–GaAs и Cr–Pt–GaAs, отличающиеся компоненты металлизации которых (Au и Pt) обладают различной химической активностью по отношению к компонентам полупроводниковой подложки. Химический состав переходных слоев и распределение элементов вдоль нормали к поверхности образца определялись методами рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии в сочетании с послойным ионным травлением. Полученные данные свидетельствуют о существенной роли второй металлической фазы в химических реакциях, протекающих на границах раздела исследованных гетероструктур.

### Введение

Как известно, большинство границ раздела в системах металл–полупроводник (МП) не является резким. Толщина, структура, фазовый сдвиг переходных слоев, возникающих на этих границах, зависят от природы полупроводника, физико-химического состояния его поверхности, технологии осаждения металла и его химической активности. Если для однокомпонентной металлизации эти процессы исследованы достаточно полно [1–5], то особенности формирования и реакции в структуре МП в присутствии второго компонента металлизации явно недостаточны. В то же время имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о специфичности этих явлений, которые не являются простой суперпозицией воздействий каждого из металлов.

При исследовании начальных стадий образования гетероструктур металл–Ge было показано [6], что нанесение серебра на поверхность с предварительно осажденной пленкой золота не только изменяет морфологию металлической пленки за счет коагуляции и перемешивания

серебра и золота, но и уменьшает концентрацию поверхностных электронных состояний на гетерогранице. Такие же исследования, выполненные на кремнии [7], не обнаружили существенных изменений морфологии металлического покрытия — наблюдалась лишь перестройка электронного спектра поверхности полупроводника. Таким образом, либо наличие второго компонента металлизации обуславливает конкурирующее действие металлов, либо процессы взаимодействия металла с подложкой носят более сложный, кооперативный характер. Проявление этих процессов зависит от природы конденсируемого металла и физико-химического состояния подложки. В работе [8] при исследовании гетероструктур металл (Al, Au, Cu, In, Sn)–CaAs (Si) с промежуточной напыленной пленкой индия (поверхностная концентрация  $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) не было обнаружено заметного изменения свойств гетероконтактов по сравнению со случаем монометаллизации. В то же время напыление индия на свободную поверхность полупроводника существенно изменяло ее характеристики — заряд и работу выхода. Полученные результаты объяснялись авторами в терминах установления и разрыва локальных химических связей, образование которых зависит от присутствия на поверхности второй металлической фазы.

Названные исследования были выполнены на реальных поверхностях полупроводников. Однако специфические особенности двухкомпонентной металлизации имеют место и для чистых поверхностей. При исследовании атомарно-чистой грани Si(111) с напыленными на нее золотом и индием [9] и золотом и литием [10] были зафиксированы поверхностные суперструктуры, которые не наблюдались при однокомпонентных покрытиях теми же металлами. В работах [11,12] при изучении влияния комбинированных металлических покрытий на процессы взаимодействия с чистыми гранями полупроводников типа  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  были обнаружены существенные изменения характеристик межфазного масс-переноса. Для соединений типа  $A^3B^5$  удавалось конвертировать диффузию от преимущественно анионной к преимущественно катионной. Этот эффект усиливался с повышением химической активности промежуточного слоя металла. У соединений же типа  $A^2B^6$  это явление отсутствовало, а замена химически менее активного металла более активным замедляла либо ускоряла анионную диффузию (в зависимости от ионности соединения) и всегда замедляла катионную диффузию.

Таким образом, использование двухкомпонентной металлизации при сохранении той же полупроводниковой подложки позволяет более полно и детально проанализировать механизм формирования и свойства межфазных границ в системах МП. При этом возможны два подхода. Первый из них заключается в наблюдении эволюции гетероконтакта по мере его формирования, начиная с субмонослойных покрытий. Второй подход (реализованный нами) связан с послойным анализом гетеропары с двухкомпонентной металлизацией, взаимодействие металлов в которой стимулируется внешними воздействиями, в данном случае термическими отжигами.

## Методика эксперимента

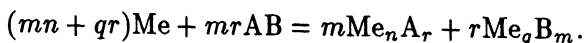
Для исследования нами были выбраны приборные структуры Cr-GaAs, Au-Cr-GaAs и Cr-Pt-GaAs. Такой выбор в известной степени обусловлен тем, что химическая активность вторых компонентов металлизации различна. В то время как золото активно взаимодействует лишь с галлием, платина обнаруживает взаимодействие и с другим компонентом полупроводниковой подложки — мышьяком.

Образцы для исследования изготовлялись путем ионно-лучевого испарения металлов в вакууме (давление не выше  $10^{-3}$  Па) на химически очищенную поверхность (100) GaAs *n*-типа (концентрация электронов  $10^{15} - 10^{16}$  см<sup>-3</sup>). Суммарная толщина слоев металлов, измеренная методом кварцевого резонатора, составляла 80–100 нм. Изготовление всех образцов осуществлялось в идентичных вакуумных условиях без контакта с окружающей атмосферой. Электронограммы пленок металлического конденсата свидетельствовали, что приготовленные таким образом слои обладали поликристаллической структурой без какой-либо преимущественной ориентации микрокристаллитов.

Для анализа элементного и фазового состава образцов применялись рентгеновская фотоэлектронная и оже-электронная спектроскопия [13]. Изучались фотоэлектронные спектры компонентов гетероструктур (состояния Au 4*f*, Cr 2*p*, Pt 4*f*, Ga 2*p*, As 3*d*) и неконтролируемых загрязнений (состояния C 1*s*, O 1*s*) при их возбуждении  $K_{\alpha}$ -излучением магниевого рентгеновского источника ( $E = 1253.6$  эВ). В качестве стандарта использовались линии чистых металлов Au 4*f* (энергия связи 83.8 эВ) и Pt 4*f* (энергия связи 71.1 эВ). Данные о пространственном распределении компонентов гетероструктур в направлении нормали к поверхности образцов были получены при травлении образцов ионами Ag с энергией 1.5 кэВ. Концентрации компонентов в переходном слое вычислялись по методу коэффициентов элементной чувствительности [13].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рис. 1 демонстрирует особенности химических взаимодействий на границе раздела Cr-GaAs в отсутствие второй металлической фазы, а также в случае проникновения атомов золота на межфазную границу для различных режимов отжига. Заметные различия термической стабильности двух типов гетероконтактов при адекватности их обработки свидетельствуют о существенной роли второй металлической фазы в химических реакциях на границах раздела контактов. Как видно из рис. 1 (а также с учетом данных [14]), слой хрома не является хорошим буфером, препятствующим диффузии золота к границе раздела МП. Учитывая это, а также кинетические ограничения на взаимодействие золота с хромом, можно предположить, что в основе механизма формирования продуктов реакций лежит процесс конкурирующих взаимодействий обоих металлов с галлием и мышьяком. Соответствующие уравнения химической реакции для компонентов Me металлизации могут быть записаны как



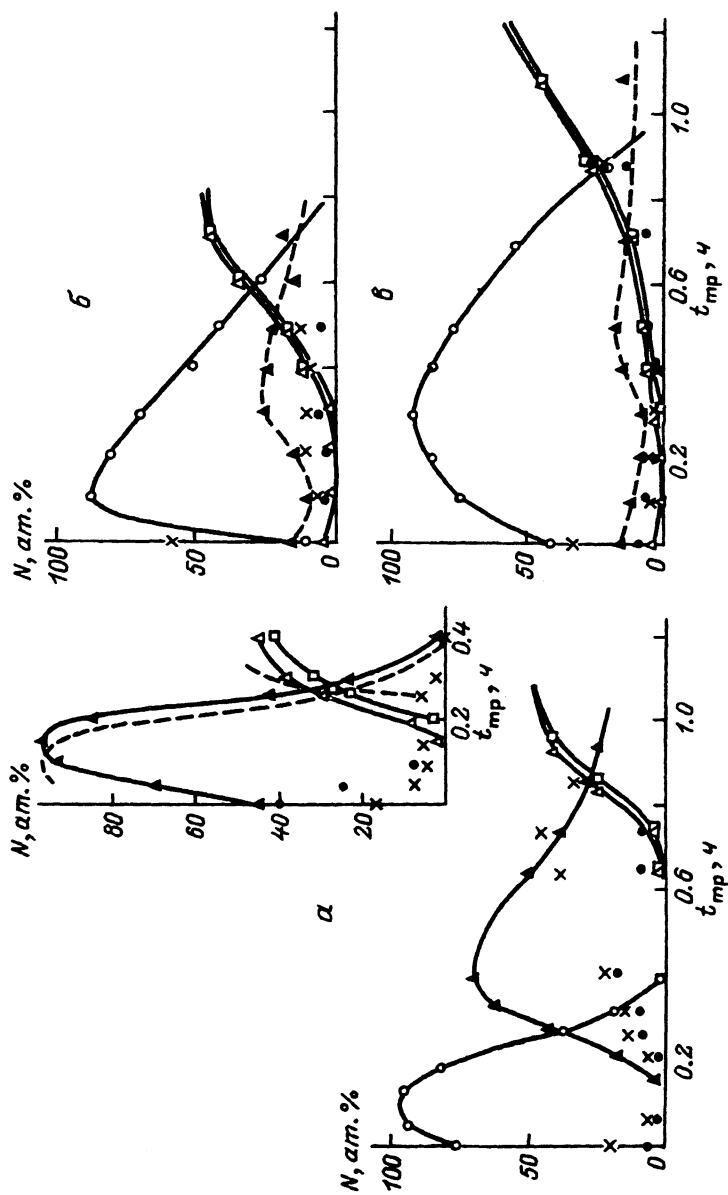


Рис. 1. Профили концентрации золота (0), хрома (Δ), галлия (Δ), мышьяка (□), углерода (x), кислорода (e) до (а) и после отжига при 300 (б), 500°С (e) в гетероструктурах Au-Cr-GaAs. Вставка — взаимопроникновение компонентов пары Cr-GaAs до (штриховая кривая) и после отжига при 500°С (сплошная);  $t_{тр}$  — время ионного травления.

Вклад каждого из металлов в этот процесс можно было бы оценить, рассчитав избыточную энергию Гиббса твердофазных реакций. Однако, учитывая многостадийность процесса, отклонение гетероструктуры от состояния термодинамического равновесия, вероятность конверсии фаз в таких взаимодействиях, возможность образования тройных соединений и сплавов, а также отсутствие значений необходимых термодинамических параметров для этих расчетов, приходится заключить, что приведение прямых оценок является невозможным. Следовательно, основным источником данных о соответствующих взаимодействиях должен служить эксперимент.

Как следует из рис. 1, взаимодействие золота с решеткой GaAs сопровождается растворением галлия в металлическом слое, причем интенсивность процесса возрастает с повышением температуры. При этом зафиксированы химический сдвиг  $\sim 0.4$  эВ уровня Au 4f в сторону больших энергий связи и появление слабо выраженных особенностей на фотоэлектронных линиях Ga 2p со стороны меньших энергий связи. Это указывает на возможное присутствие в переходной области контакта интерметаллических соединений золота с галлием. Их стехиометрический состав для условий, близких к нашим, был определен в [15] как Au<sub>2</sub>Ga и Au<sub>7</sub>Ga<sub>2</sub>. В то же время наблюдение уширения фотоэмиссионных полос As 3d указывает на предпочтительное образование арсенида хрома, что подтверждается и данными [16]. Освобождающийся металлический галлий вступает в дополнительное взаимодействие с золотом. Простые термохимические оценки, сделанные в [17], не противоречат данной картине взаимодействия.

Таким образом, присутствие золота в приконтактном с полупроводником слое приводит к нарушению простого обменного взаимодействия между хромом и GaAs. При этом состав продуктов реакции может включать помимо арсенидов хрома и атомов галлия интерметаллические соединения Au<sub>2</sub>Ga, Au<sub>7</sub>Ga<sub>2</sub>, а также структурно и химически неупорядоченный сплав Au-Ga. Вклад последнего (учитывая низкие температуры образования эвтектик Au-Ga и Au-Ga-As [3]) будет особенно велик при отжигах с температурой выше 315°C. Доминирование этого процесса приводит к полному размытию слоевой структуры контакта и образованию разупорядоченных областей сложного химического состава. Исследования термической стабильности структур Au-Cr-GaAs [14] обнаружили нарушения локальной сплошности пленки золота, коррелирующие с деградацией параметров структур. Это служит дополнительным подтверждением сделанных выше выводов относительно изменений в составе и структуре границы раздела Cr-GaAs, вызванных протеканием конкурирующих реакций золота с полупроводником. В данном случае наблюдаемые изменения в характере взаимодействий и в итоговых продуктах твердофазных реакций были обусловлены различной химической активностью металлов по отношению к компонентам полупроводника. Ниже остановимся на несколько иной ситуации.

На рис. 2 приведены профили концентрации химических элементов в гетероструктурах Cr-Pt-GaAs до и после проникновения хрома на границу раздела Pt-GaAs. Данные на врезке отражают типичную картину взаимодействия платины с GaAs. Его следствием является движение границы раздела в глубь полупроводника в результате образо-

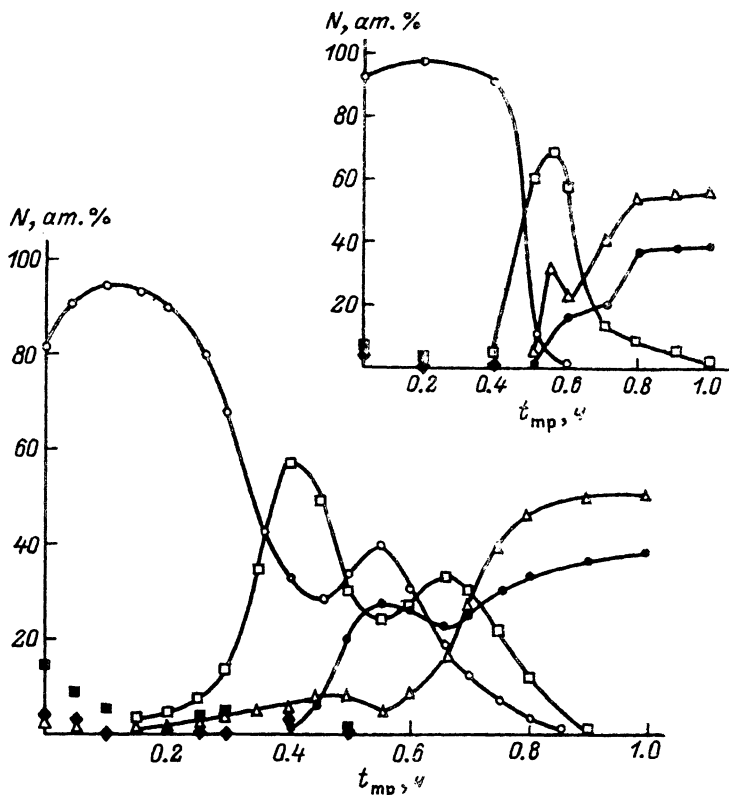


Рис. 2. Профили концентрации хрома (○), платины □, галлия (Δ), мышьяка (●), углерода (■), кислорода (◆) в гетероструктурах Cr-Pt-GaAs до (вставка) и после отжига при 500°C.

вания соединений платины с галлием и мышьяком [3,18,19]. Таким образом, формируется пространственно неоднородная граница раздела с определенной последовательностью слоев интерметаллических соединений. С учетом вида профилей концентрации (немонотонности в распределении галлия и мышьяка коррелируют с особенностями в распределении платины) наиболее вероятна следующая последовательность фаз, как уже отмечалось в [3,19]: платина-галлид платины-арсенид платины-GaAs.

Можно было бы предположить [18,19], что низкотемпературный отжиг будет способствовать дальнейшему накоплению продуктов реакций в соответствии с приведенной последовательностью фаз, конверсии соединений Pt-Ga с образованием более стабильной фазы и в более четко выраженной слоистой структуре. Однако полученные результаты не соответствуют такой картине. Как следует из рис. 2, в присутствии на границе раздела атомов хрома происходит разрушение слоистой структуры, образованной продуктами реакции платины с GaAs. Уменьшается содержание фазы Pt-Ga, причем галлий обнаруживается на внешней поверхности металлизации. В то же время растет ширина "ступеньки" на профиле концентрации мышьяка, что можно связать с

ростом толщины слоя арсенидов благодаря возрастанию интенсивности реакций обменного типа в приконтактной области полупроводника.

Учитывая, что температура образования бинарных твердых растворов и интерметаллических соединений в системе Pt-Cr значительно превышает температуру отжига [20], можно предположить, что наблюдаемые изменения в составе и структуре продуктов реакций связаны с конкурирующими процессами образования соединений и сплавов хрома. Принимая во внимание подобие конфигураций ( $d^n s^1$ ) валентных электронов атомов хрома и платины и кластеров, образованных ими, следовало бы ожидать аддитивности действий этих металлов. Увеличение толщины слоя арсенидов соответствует таким представлениям. В то же время наблюдаемая тенденция к усилению перемешивания компонентов контакта и размыванию слоев, содержащих галлиды, не укладывается в рамки данных представлений. Ее можно понять лишь с учетом того, что взаимодействие хрома с GaAs приводит к нарушению мольных соотношений, определяющих условия протекания химических реакций с образованием галлидов. При слабо выраженных реакциях между хромом и галлием предпочтительным становится образование неупорядоченных сплавов компонентов контакта с глубоким проникновением галлия в слой металла.

### Выводы

Наличие второго компонента металлизации в барьерной системе Шоттки по-разному проявляет себя для различных сочетаний компонентов. Характер реакций на границе раздела металлический слой-полупроводниковая подложка может быть обусловлен как конкурирующим действием обоих металлов, так и более сложными взаимодействиями последних. Обсуждаемые эффекты могут служить одной из причин, определяющих формирование и стабильность барьерных структур металл-полупроводник на основе многокомпонентной металлизации.

Работа была частично поддержана грантом фонда Сороса, присужденным авторам Американским физическим обществом.

### Список литературы

- [1] Brillson L.J. // Surf. Sci. Rep. 1982. Vol. 2. N 2. P. 123-326.
- [2] Bachrach R.Z. // Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications / Ed. by B.L. Sharma. New York; London: Plenum Press, 1984. P. 61-112.
- [3] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакция / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир, 1982. 576 с.
- [4] Родерик Э.Х. Контакты металл-полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
- [5] Белый В.И., Белослудов В.Р. // Современные проблемы физической химии поверхности полупроводников / Под ред. А.В. Ржанова, С.П. Репинского. Новосибирск: Наука, 1988. С. 43-90.
- [6] Matsas E.P., Dyer L.L., Primachenko V.E., Snitko O.V. // Surf. Sci. 1970. Vol. 19. N 1. P. 109-116.
- [7] Миленин В.В., Полудин В.И., Примаченко В.Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 3. С. 515-517.
- [8] Бедный Б.И., Калинин А.Н., Карпович И.А. // Изв. вузов. Физика. 1977. № 3(178). С. 131-134.
- [9] Бехтерева О.В., Лившиц В.Г., Чурусов Б.К. // Поверхность. 1990. № 10. С. 32-35.
- [10] Daimon H., Chung C.-I., Ino S., Watanabe Y. // Surf. Sci. 1990. Vol. 235. N 2/3. P. 142-155.

- [11] Brillson L.J., Margaritondo G., Stoffel N.G. et al. // J. Vac. Sci. and Technol. 1980. Vol. 17. N 5. P. 880-885.
- [12] Brillson L.J., Brucker C.F., Katnani A.D. et al. // Surf. Sci. 1983. Vol. 132. N 1-3. P. 212-232.
- [13] Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 344 с.
- [14] Mukherjee S.D., Palmstron C.J., Smith J.C. // J. Vac. Sci. and Technol. 1980. Vol. 17. N 5. P. 904-910.
- [15] Zeng X.-F., Chung D.D.L. // Sol. St. Electron. 1984. Vol. 27. N 4. P. 339-345.
- [16] Williams M.D., Kendelewicz T., List R.S. et al. // J. Vac. Sci. and Technol. 1985. Vol. B3. N 4. P. 1202-1205.
- [17] McGilp J.F., McLean A.B. // J. Phys. C. 1988. Vol. 21. N 4. P. 807-818.
- [18] Kumar V. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. Vol. 36. N 6. P. 535-541.
- [19] Begley D.L., Alexander R.W., Bell R.J., Goben C.A. // Surf. Sci. 1981. Vol. 104. N 2/3. P. 341-353.
- [20] Благородные металлы. Справочник / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
-