

05;06

©1992

## МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУРАХ Pt-GaAs

*Ю.Бреза, О.Ю.Борковская, Н.Л.Дмитрук, Р.В.Конакова,  
В.В.Миленин, А.А.Наумовец, Б.А.Нестеренко,  
Ю.А.Тхорик, М.Ю.Филатов*

Исследованы физико-химические процессы в барьерных структурах на основе Pt-GaAs при термических и радиационных воздействиях. Показано, что деградация характеристик диодов Шоттки при термообработке связана с межфазными взаимодействиями на границе Pt-GaAs, зависящими от присутствия на ней атомов буферного металла, влияющего на строение и фазовый состав межфазной границы. Обработка  $\gamma$ -квантами обеспечивает химическую гомогенизацию переходной области контакта и уменьшает ее размеры, следствием чего является улучшение рекомбинационных свойств и электрических параметров диодов.

### Введение

Известно, что электрофизические параметры контактов металл-полупроводник (МП) и их стабильность зависят от особенностей физико-химического строения границы раздела. Воздействуя на протекание межфазных реакций и взаимодиффузию контактирующих материалов, можно формировать границы раздела, обладающие специфическими интерметаллическим составом и структурой, а следовательно, и электрофизическими параметрами.

Для исследования были выбраны структуры Pt-GaAs, широко используемые в твердотельных приборах различных типов. Изучались электрофизические параметры и физико-химическое состояние границы раздела в условиях, когда степень перемешивания атомов в пограничном слое и его химический состав изменялись посредством двух различных по природе взаимодействий на межфазные взаимодействия Pt-GaAs, — облучение и низкотемпературный отжиг в присутствии атомов другого, химически отличающегося от Pt металла.

Гетероструктуры были изготовлены в вакууме ( $5 \cdot 10^{-6}$  Тор) методом испарения металлов на химически очищенную (100) поверхность эпитаксиальной пленки  $n$ -GaAs. Толщина напыленных слоев при однослойной металлизации составляла 0.2 мкм, при многослойной —  $3 \times 0.1$  мкм. Температура подложки при напылении Pt составляла 240° С. Часть структур Pt-GaAs подвергалась облучению  $^{60}\text{Co}$  (доза  $10^7$  Р), а контакты Pt-Cr-Pt-GaAs — отжигу в вакууме (300° С,  $t=3$  ч).

Для анализа элементного и фазового состава применялись рентгеновская фотоэлектронная и оже-электронная спектроскопия [1,2].

Изучались рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) атомных уровней Pt4f, Ga2p, As3d, 01s. Данные о пространственном распределении компонент контактов в направлении нормали к их поверхности получены с помощью травления ионами Ag и Хе с энергией 1.5 кэВ. В качестве стандарта использовалась линия Pt4f (энергия связи  $E=71.1$  эВ). Концентрация компонент переходного слоя вычислялась по методу коэффициентов элементной чувствительности [2].

Контроль электрофизических параметров границы раздела МП и приграничной области полупроводника осуществлялся по вольт-амперным (ВАХ), вольт-фарадным (ВФХ) и специальным характеристикам фототока короткого замыкания при различных обратных смещениях. Последние позволяли по зависимости фототока от обратной емкости контакта определять время жизни неравновесных носителей тока [3] — величину, наиболее чувствительную к структурному совершенству материала.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные профили распределения химических элементов в контакте Pt-Cr-Pt-GaAs для исходных и отожженных контактов, отражающие характер мажфазных взаимодействий в многослойной структуре. Полученные результаты свидетельствуют о существенных отличиях в массопереносе на границах раздела контактирующих пар металл-металл (ММ), причины которых анализируют в [1], и МП. Хотя физико-химические процессы, протекающие в слоях металлизации, могут оказывать влияние на параметры контактов и их стабильность, основной вклад в их формирование вносят взаимодиффузия и реакции на барьерной границе МП. Как видно из рис. 1,а, в исходных структурах переходная область Pt-GaAs имеет слоистый характер с размытыми границами между слоями. С учетом хода атомных профилей (немонотонности в распределениях Ga и As, коррелирующие с особенностями в распределении Pt) наиболее вероятной представляется следующая слоевая последовательность фаз, как это уже отмечалось в [1,4]: GaAs-PtAs<sub>2</sub>-Pt<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>-Pt.

Отмеченные особенности строения границы раздела подтверждаются данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 2,а приведены РФЭС, полученные при послойном анализе гетеропар Pt-GaAs. Сложная структура спектральных линий и ее изменение с толщиной травленного слоя указывают на многокомпонентность и пространственную неоднородность границы раздела. В то же время приведенные данные не укладываются в простую слоевую модель, представленную

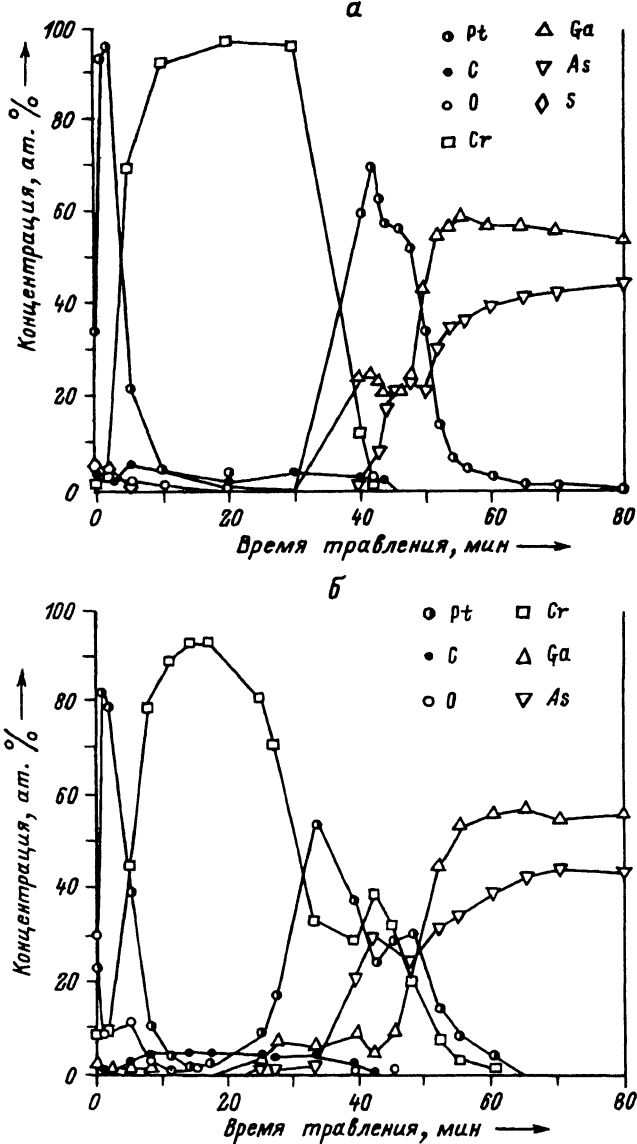


Рис. 1. Профили распределения концентрации элементов в контакте Pt/Cr/Pt/GaAs. а — исходный, б — после прогрева.

выше. Существенную роль здесь играет то обстоятельство, что реальная поверхность, которая подвергается металлизации, содержит окисные фазы Ga и As. Следовательно, конечные продукты реакций зависят не только от разности электроотрицательностей взаимодействующих элементов [5], но и от возможности окислительно-восстановительных реакций [6], следствием чего является наряду с образованием интерметаллических соединений также присутствие на границе раздела окисных фаз контактирующих компонентов [7]. Основываясь на этих данных, мож-

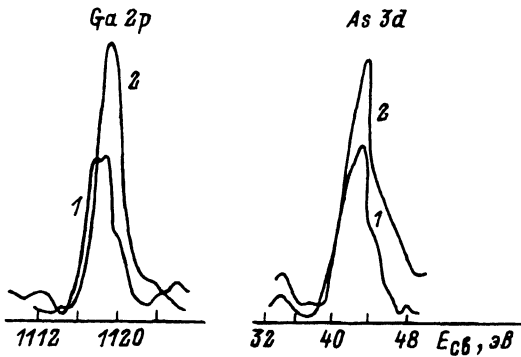
но полагать, что низкотемпературный отжиг будет способствовать дальнейшему накоплению продуктов реакции, в соответствии с вышеприведенной структурой росту толщины переходных слоев и конверсии интерметаллических соединений Pt-Ga, зависящей от мольных соотношений Pt и Ga в диффузионной зоне и от температуры. Однако полученные результаты не соответствуют таким упрощенным представлениям: отжиг приводит к разрушению слоистой структуры (рис. 1,б), сформированной Pt. Уменьшается содержание фазы Pt-Ga, причем Ga обнаруживается на внешней поверхности металлизации. Изменяются толщина и состав слоя соединений мышьяка. Столь радикальные химические изменения приводят к изменениям стехиометрического состава приграничной области полупроводника (обогащение Ga уменьшается по сравнению с исходным). Мы полагаем, что отмеченные выше особенности не могут быть обусловлены чисто "металлургическими" процессами на границе Pt-GaAs. По-видимому, наблюдаемые изменения в контакте в значительной степени связаны с проникновением атомов, Cr в приповерхностный слой GaAs (рис. 1,б), что сопровождается его химическим разупорядочением, а также изменением характера и кинетики реакций на межфазной границе. Для данной гетероструктуры, учитывая отсутствие сведений по диаграммам состояний анализируемой многокомпонентной системы и ограниченность методических возможностей РФЭС, невозможно точное описание химического состояния переходного слоя. Можно отметить лишь, что так как не было обнаружено каких-либо изменений в спектрах линий кислорода до и после отжига, окислительные процессы не играют заметной роли ни в образовании, ни в разупорядочении переходной области. Другие процессы, обуславливающие изменение состава и строения переходной области, связаны с возможным образованием сплавов и интерметаллических соединений Cr с компонентами контакта [8]. Действительно, как следует из рис. 1,б, глубина проникновения компонент полупроводника и их пространственное распределение в металле сильно изменяются в отожженных структурах. Растут интенсивность и ширина "ступеньки" на профиле распределения As, которую можно связать с ростом толщины слоя арсенидов за счет реакций обменного типа в катионной подсистеме полупроводника. Изменение условий химических взаимодействий (появление химических реакций, обусловленных Cr) вполне достаточно для трансформации структуры переходной области, сформированной в исходных контактах Pt-GaAs.

Кроме того, возможны и другие процессы, приводящие к многофазности и разупорядоченности переходной области контакта. Известно, что Pt и Cr могут образовывать бинарные твердые растворы и интерметаллические соединения [8,9]. Хотя температура их образования значительно превышает температуру отжига, в силу неравновесности процессов в тонких слоях можно допустить возможность их участия в изменении химического состава границы раздела как за счет возникновения новых соединений, так и влияния на диффузионные профили компонентов контакта.

Таким образом, сформированная на начальном этапе слоевая структура контакта разрушается, а наблюдаемое перераспределение компонент контакта и изменение его фазового состава могут быть связаны с различными в химических свойствах Cr (возможно, Pt-Cr) по сравнению с Pt.

Так как существует связь между химической активностью металла контакта, диффузионными перераспределениями компонентов полупро-

а



б

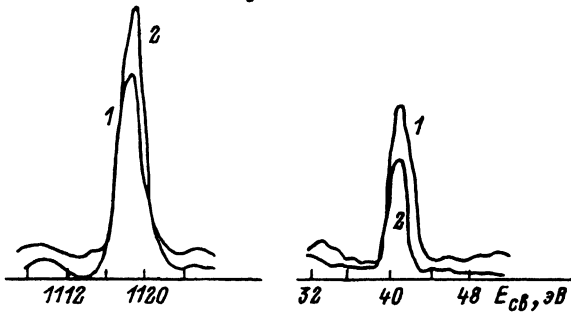


Рис. 2. РФЭС атомных уровней Ga2p и As3d, полученные при сравнении. а — необлученный контакт, б —  $\gamma$ -облученный контакт в течение 1 (1) и 2 ч (2).

водника и электрическими параметрами барьера, то наблюдаемые на опыте изменения на межфазной границе должны привести к изменениям ее электрофизических характеристик.

Действительно, измерениями электрофизических характеристик контактов до и после термообработки установлено (см. таблицу и рис. 3), что 1) высота барьера  $\varphi_B$ , определенная по вольт-амперным и вольт-фарадным характеристикам, при размытии переходной области и образовании промежуточного слоя интерсоединений уменьшается; 2) параметр неидеальности барьера, т.е. наклон прямой ветви ВАХ, уменьшается из-за увеличения вклада рекомбинационной составляющей в прямой токе и уширения промежуточного слоя; 3) обратный ток термогенерационной природы возрастает на несколько порядков; 4) диффузионная длина  $L_p$  неравновесных неосновных носителей тока, определенная по отсечке полевой характеристики фототока, уменьшается из-за образования собственных и примесных дефектов в приграничной области арсенида галлия.

Следует подчеркнуть, что последовательная величина является наиболее чувствительным к деградации параметром, так как время жизни неравновесных носителей тока, определяемое глубокими уровнями в ОПЗ барьера Шоттки, изменяется даже в том случае, когда вольт-фарадные и

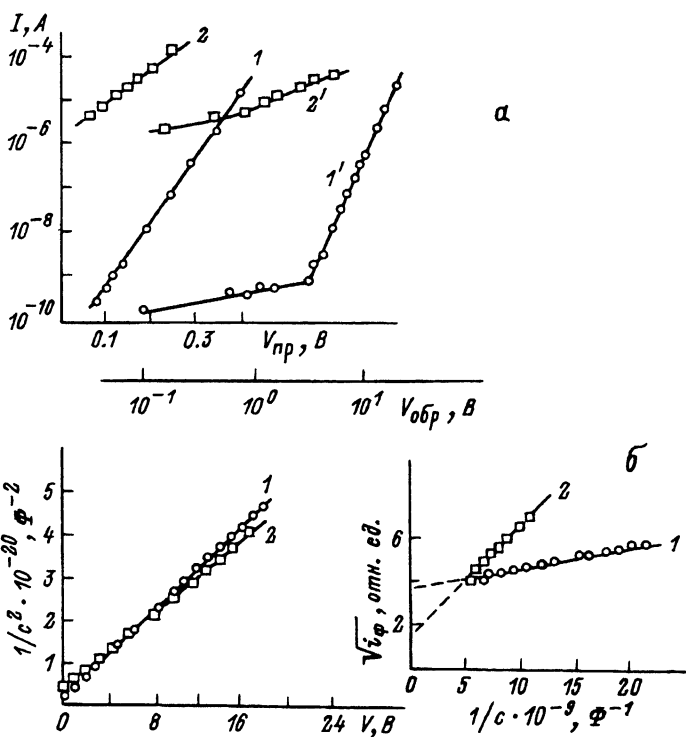


Рис. 3. ВАХ (а) и ВФХ (б) диодов Pt/Cr/Pt/GaAs до (1,1') и после (2,2') отжига. На вставке зависимость стационарного фототока от обратной емкости диодной структуры. 1,2 — прямая ВАХ; 1',2' — обратная ВАХ.

даже прямые вольт-амперные характеристики не претерпевают заметных изменений.

Обратное воздействие оказывают малые дозы проникающей радиации, а именно после  $\gamma$ -облучения контактов Pt-GaAs обнаружено уменьшение в 2-3 раза ширины переходной области. При этом возрастает крутизна фронтов распределения элементов, а РФЭС свидетельствует о структурно-химическом упорядочении границы раздела (рис. 2,б). Стимулированные  $\gamma$ -обработкой изменения в строении переходной области контакта, формирование в этих условиях более четкой слоевой структуры приводят в свою очередь к возрастанию высоты барьера на 0.06 эВ, значительному уменьшению обратного тока диода и фактора качества,

Таблица. Параметры диодов Шоттки Pt-Cr-Pt-GaAs до и после прогревов в вакууме при  $T=300^\circ\text{C}$  в течение 3 ч

Параметры диода	Величина до прогрева	После прогрева
$n$	1.1	2.3
$\varphi_B, \text{эВ}$	0.86	0.52
$L_{обр}, \text{А} (\nu=1 \text{ В})$	$5 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
$L_p, \text{мкм}$	3.4	0.7

который приближается к 1, а также к увеличению  $L_p$  в приграничной области GaAs от 0.5 до 1.3 мкм.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что особенности квазихимических реакций в системе дефектов приконтактной области оказывают определяющее влияние на ее строение и фазовый состав. Граница раздела металл-полупроводник метастабильна и характеризуется значительной избыточной энергией, а высвобождение последней под действием  $\gamma$ -облучения стимулирует квазихимические реакции воссоздания первоначальной поверхности. Силой, оказывающей существенное влияние на межфазную диффузию компонент, в этом случае являются внутренние механические напряжения, релаксация которых приводит к "восходящей" диффузии Pt и обострению ее профиля [10], а стимулированная  $\gamma$ -обработкой конверсия низкостабильных фаз переходной области в более стабильные обеспечивает ее гомогенизацию.

#### Список литературы

- [1] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж.Поута, К.Ту, Дж.Мейера. М.: Мир, 1982. 76 с.
- [2] Томас А. Карлсон. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение. 1981. С. 431.
- [3] Borkovskaya O. Yu., Dmitruk H. L., Dubovinsky M. et al. // Elektrotechn. Cas. 1989. Vol. 40. N 12. P. 877-889.
- [4] Борковская О.Ю., Дмитриук Н.Л., Конакова Р.В., Филатов М.Ю. // УФЖ. 1986. Т. 31. № 8. С. 1251-1256.
- [5] Chin-An-Chang. // J. Vac. Sci. Technol. 1982. Vol. 21. N 2. P. 634-642.
- [6] Nowalezyn S.P., Waldrop I.R., Grant R.W. // J. Vac. Sci. Technol. 1981. Vol. 19. N 3. P. 611-616.
- [7] Нестеренко Б.А., Миленин В.В., Наумовец А.А. и др. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 6. С. 899-903.
- [8] Mukherjee S.D., Palmstrom C.S., Smith S.G. // J. Vac. Sci. Technol. 1980. Vol. 17. N 5. P. 904-910.
- [9] Благородные металлы. Справочник / Под ред. Савицкого Е.Н. М.: Металлургия, 1989.
- [10] Конакова Р.В., Миленин В.В., Наумовец А.А. и др. // Физические основы твердотельной электроники. I Всесоюз. конф. Л.: ФТИ, 1989. Т. V. С. 284-285.

Институт полупроводников  
Киев

Поступило в Редакцию  
18 июня 1991 г.