第 41 卷 第 9 期　　物 理 学 报　　Vol. 41, No. 9
1992 年 9 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Sept., 1992

一些过渡金属与 GaAs 反应的热稳定性

赵越超　冼鼎昌
北京同步辐射国家重点实验室，中国科学院高能物理研究所，北京 100039

1991 年 8 月 20 日收到

本文利用 Miedema 半经验模型计算了 Pd,Pt,Ni,Ir,Rh,Co,Ti,Cr,V,Zr 与 GaAs 反应的最终产物的形成焓，从而计算了这些反应以及最终产物中含 As 相的分解反应的自由能。结合对实验结果的分析得出：对于大部分上述金属与 GaAs 组成的体系，可以用反应自由能来评估最终产物的形成温度和含 As 的最终产物的稳定性。

PACC: 6822; 6848

一、引　言

金属薄膜与 GaAs 组成的结的界面反应历来是 GaAs 器件研究中备受注意的问题[1]。研究这个问题，对选择与 GaAs 衬底组成结的金属，理解和改善结的电学、热学和机械性能都具有重要的意义。由于体系的复杂性，根本没有完整的金属-Ga-As 三元相图，故只能用极少的一些金属-Ga-As 三元相图的等温截面来分析金属与 GaAs 的反应情况。这些等温截面有的是从块金属与 Ga 和 As 的反应的实验得来的[2]，有的是由热力学理论估计的[3]。这些工作都没有注意 As 的挥发，因而在评估金属与 GaAs 的反应时有不足之处，更谈不上对最终产物的稳定性的评价。

在研究金属 M 与 GaAs 组成的结 M/GaAs 的反应时，通常是将 M/GaAs 在高温中退火，并了解产物的形成情况，特别是最终产物的形成情况。在本文中，根据已有较为可靠的实验结果，利用 Miedema 模型[4]，计算了 Pd, Pt,Ni,Ir,Rh,Co,Ti,Cr,V,Zr 与 GaAs 反应而产生最终产物的反应自由能和含 As 的最终产物的分解的反应自由能，并比较了计算结果与实验结果。

二、计 算 模 型

金属薄膜与 GaAs 组成的结在退火过程中，发生组元的扩散和化学反应。产生最终相 MGa_x 和 MAs_y 的反应为

$$(x+y)M + xy\mathrm{GaAs} \longrightarrow yMGa_x + xMAs_y,\ \Delta G^{(1)}_{rxn}, \tag{1}$$

这里 M 代表某种金属；$\Delta G^{(1)}_{rxn}$ 是单位 GaAs 分子归一化的反应自由能。本文中考虑的金属的最终产物都是二元产物，如表 1 所示。M 与 GaAs 反应产生最终产物的过程中，可能会有过渡相产生，但对热力学计算而言，最终的反应自由能由(1)式决定的。表 1 列出一些过渡金属与 GaAs 反应的最终产物的形态[5—8]。

表 1　一些过渡金属与 GaAs 反应产生的最终产物的实验结果和反应自由能的计算结果

体　系	形成温度(℃)	最终产物形态	$\Delta G^{(1)}_{rxn}$	$\Delta G^{(2)}_{rxn}$
Pd/GaAs	350	$PdGa/PdAs_2/GaAs$	−66.7	6.3
Pt/GaAs	410	$PtGa/PtAs_2/GaAs$	−59.2	6.3
Ni/GaAs	400	NiGa/GaAs, NiAs/GaAs	−110.0	24.9
Co/GaAs	400	CoGa/CoAs/GaAs	−34.2	26.9
Ir/GaAs	700	$Ir_3Ga_5/IrAs_2/GaAs$	−13.8	25.3
Rh/GaAs	700	$RhGa/RhAs_2/GaAs$	−33.7	10.3
Ti/GaAs	400	TiGa/TiAs/GaAs	−140.2	50.9
Zr/GaAs	700	$Zr_5Ga_3/Zr_2As_5/GaAs$	−6.5	12.6
V/GaAs	700	$V_6Ga_5/V_5As_3/GaAs$	−11.2	36.2
Cr/GaAs	550	CrGa/CrAs/GaAs	−22.2	35.9

注：ΔG^1_{rxn} 和 ΔG^2_{rxn} 的单位为 kJ/g · atom.

As 在 300℃ 以上很容易挥发．特别是在薄膜样品中，游离的 As 很易穿过薄膜而逸散掉，使 As 更易损失．因此含 As 的相（MAs_y 和 GaAs）相对来说是不稳定的．图 1 是由于 As 挥发导致 MAs_y 量的减小的示意图，其反应式为

$$\frac{1}{x+y}MAs_y+\frac{x}{x+y}GaAs\longrightarrow\frac{1}{x+y}MGa_x+As\ \Delta G^{(2)}_{rxn},\tag{2}$$

$\Delta G^{(2)}_{rxn}$ 是单位 As 原子归一化的反应自由能．

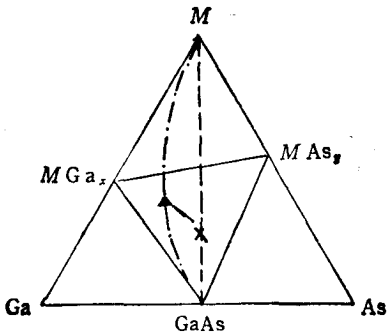

图 1　利用 M-Ga-As 三元相图的等温截面说明 As 挥发导致 MAs_y 减少的示意图 M 与 GaAs 的连线表示 $M+GaAs\longrightarrow MGa_x+MAs_y$ 的反应路径．如果不存在 As 的挥发，M-GaAs 的连线是直线（图上的虚线）；若 As 挥发，M-GaAs 的连线是朝向 Ga 的曲线（图上的点划线）；若 X 为不存在 As 挥发时的假想成分，则▲为存在As挥发时的成分

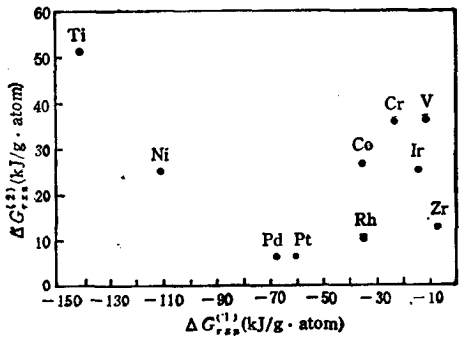

图 2　Pd,Pt,Ni,Co,Ir,Rh,Ti,Zr,V,Cr 与 GaAs 产生最终产物的反应自由能和含 As 的最终产物分解的反应自由能

从各相的 Gibbs 形成能，可以计算(1)和(2)式的 $\Delta G^{(1)}_{rxn}$ 和 $\Delta G^{(2)}_{rxn}$．在以下的计算中，采用在固态反应研究中常用的近似：1）用标准形成焓 ΔH^0 来近似反应温度时的形成焓 ΔH，即 $\Delta H^0\approx\Delta H$；2）用 ΔH 来近似 Gibbs 形成能 ΔG，即 $\Delta G\approx\Delta H$．这样可得 $\Delta G\approx\Delta H^0$．从(1)和(2)式可得 $\Delta G^{(1)}_{rxn}$ 和 $\Delta G^{(2)}_{rxn}=\Delta H^0$（反应后的产物）$-\Delta H^0$

(反应前的产物).

Miedema 模型[4]给出过渡金属与非过渡金属组成二元体系的形成焓的计算公式. 这个模型将 Ga 和 As 归入非过渡金属的范畴. 用 Miedema 公式不能计算 GaAs 的形成焓，但可从文献[9]中查出: $\Delta H^0(\mathrm{GaAs}) = -40.8\mathrm{kJ/g \cdot atom}$. 表 1 列出 $\Delta G^{(1)}_{rxn}$ 和 $\Delta G^{(2)}_{rxn}$ 的计算结果. 这些计算结果直观地示于图 2.

三、讨 论

$\Delta G^{(1)}_{rxn}$ 和 $\Delta G^{(2)}_{rxn}$ 的计算结果表明，$\Delta G^{(1)}_{rxn}$ 是负值，$\Delta G^{(2)}_{rxn}$ 是正值. 它们的意义在于: M与 GaAs 产生最终产物的反应使整个体系的自由能降低了 $|\Delta G^{(1)}_{rxn}|$，因此 $\Delta G^{(1)}_{rxn}$ 是这个反应的驱动力;而 MAs_y 的分解，需要外界驱动作用，这些驱动作用与温度、As 的饱和蒸气压与外界压力的差值有关. 现分析有关的实验结果.

1. Pd/GaAs 和 Pt/GaAs

从图 2 可以看出，Pd/GaAs 和 Pt/GaAs 的 $\Delta G^{(2)}_{rxn}$ 最小;而两者的 $|\Delta G^{(1)}_{rxn}|$ 比除 Ni 和 Ti 之外的 M/GaAs 的$|\Delta G^{(1)}_{rxn}|$都大. 作者曾详细地研究 Pd 膜与 GaAs 在真空退火时的固体反应[5]. 实验表明，Pd 与 GaAs 在 350℃ 就生成最终产物 PdGa 和 $PdAs_2$. 可是，$PdAs_2$ 极易分解，在 400℃ 退火 30min 后，$PdAs_2$ 几乎全部损失掉，而剩下的产物是 PdGa. 有关的实验也表明[8]，Pt/GaAs 体系的最终产物 PtGa 和 $PtAs_2$ 在 410℃ 下就形成,且 $PtAs_2$ 极易损失.

2. Ti/GaAs

图 2 表明，Ti/GaAs 体系的 $|\Delta G^{(1)}_{rxn}|$ 和 $\Delta G^{(2)}_{rxn}$ 比其它 M/GaAs 相应的量都大得多. 实验表明[6]，Ti/GaAs 在 400℃ 时产生最终产物 TiGa 和 TiAs，这两个相一直到 800℃ 长时间退火后都存在，TiAs 没有损失,即 TiAs 是相当稳定的.

3. Ir,Rh,Cr,V 和 Zr/GaAs

这些金属与 GaAs 生成最终产物的反应的 $|\Delta G^{(1)}_{rxn}|$ 比较小. 实验表明[6,7]: 它们中除 Cr/GaAs 在 550℃ 产生最终产物外，一般都在 700℃ 以上产生最终产物. 含 As 的最终产物在 700℃ 以上保持 30min 也不分解. 但由于至今仍没有更长时间的退火实验，所以无法比较以上不同金属的含 As 最终产物的稳定性.

4. Ni/GaAs

Ni/GaAs 生成最终产物的 $|\Delta G^{(1)}_{rxn}|$ 和 $\Delta G^{(2)}_{rxn}$ 比较大，其产生最终产物 NiGa 和 NiAs 的温度在 400℃[8]. 另一方面，NiAs 相当稳定，在 600℃ 退火 1h 都没有分解[10]. 即使很薄的 Ni 膜 (12nm) 与 GaAs 组成的体系,在 600℃ 退火 20min，NiAs 仍没损失[7].

5. Co/GaAs

Co/GaAs 产生最终产物 CoGa 和 CoAs 的 $|\Delta G^{(1)}_{rxn}|$ 较小，但 $\Delta G^{(2)}_{rxn}$ 较大。实验表明[7]，Co 与 GaAs 在 400℃ 就产生 CoGa 和 CoAs。可是，在高温（600℃）退火 20min 后，CoAs 仍大量地存在。

从以上对实验结果的比较和分析，可得出一些规律性：1）$|\Delta G^{(1)}_{rxn}|$ 较大的 M/GaAs 体系，即 Ti，Ni，Pd，Pt 与 GaAs 组成的结，产生最终产物的温度相对地低(350—400℃)，而 $|\Delta G^{(1)}_{rxn}|$ 较小的体系，如 Cr，V，Ir，Rh，Zr，在相对较高的温度(对 Cr 为 550℃，其余金属为 700℃)才与 GaAs 反应生成最终产物。一个例外是 Co/GaAs，它在 400℃ 就可以产生最终相。2）$\Delta G^{(2)}_{rxn}$ 较大的体系，如 Ti，Cr，V，Ir，Rh，Zr，Ni，Co 与 GaAs 组成的体系，其含 As 的最终产物的高温稳定性较好。而 $\Delta G^{(2)}_{rxn}$ 较小的体系，如 Pd/GaAs 和 Pt/GaAs，其含 As 的最终产物就不稳定。

四、结　　语

本文根据 Miedema 半经验模型，计算了 Pd，Pt，Ni，Ir，Rh，Co，Ti，Cr，V，Zr 与 GaAs 反应的最终产物的形成焓，并由此计算了这些反应及其形成的最终产物中含 As 相的分解反应的反应自由能，并将计算结果与实验结果作了比较。若 M 与 GaAs 反应生成最终产物的反应能较小(其绝对值较大)，则反应温度较低；反之，若这个反应能较大(即绝对值较小)，则其反应温度较高。另一方面，若含 As 的最终产物的分解反应能较大，其高温稳定性较好；反之，若其分解反应能较小，其高温稳定性较差。

在本文中只计算了一些已有较为可靠实验结果的 M/GaAs 体系，对于其它金属与 GaAs 组成的体系，也可以作同样的计算和分析。

感谢中国科学技术大学吴自勤教授与作者进行有益的讨论.

[1] S. S. Cohen and G. S. Gildenblat, VLSI Electronics Microstructure Science, Vol. 13, Metal-Semiconductor Contacts and Devices, Academic Press, (1986).
[2] R. Beyers, K. B. Kim and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 2195.
[3] R. Schmid-Fetzer, *J. Elect. Mater.*, **17**(1988), 193.
[4] A. R. Miedema, P. F. de Châtel and F. R. Boer, *Physica*, **100B**(1980), 1.
[5] Y. C. Zhao, Z. Q. Wu and S. Y. Zhang, *Phil. Mag.*, **A60**(1989), 63.
[6] K. M. Yu, J. M. Jaklevic and E. E. Haller, *Appl. Phys.*, **A44**(1987), 177.
[7] T. Sands, V. G. Keramidas, K. M. Yu, J. W. Washburn and K. Krishnan, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 2070.
[8] T. Sands, V. G. Keramidas, A. J. Yu, K. M. Yu. R. Gronsky and J. Washburn, *J. Mater. Res.*, **2**(1987), 262.
[9] O. Kubaschewski and C. B. Alock, Metallurgical Thermochemistry 5th. ed., (Pergamon Press, Oxford, 1979).
[10] A. Lahav, M. Eizenberg and Y. Komem, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **37**(1985), 641.

THERMAL STABILITY OF REACTIONS OF TRANSITION METALS WITH GaAs

ZHAO YUE-CHAO XIAN DING-CHANG

Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100039

(Received 20 August 1991)

ABSTRACT

In this paper, the formation enthalpies of the final phases presented in annealed contacts composed of transition metals (Pd, Pt, Ni, Ir, Rh, Co, Ti, Cr, V, Zr) and GaAs are calculated by using Miedema's semi-empirical model. Furthermore, the free energies of reaction both for the formations of the final phases and for the decompositions of the final phases containing As are calculated. These calculated results are compared with the experimental values. We reach the conclusion that for most of the above systems, the free energies of reaction can be adopted to assess the formation temperatures and the stabilities for the final phases.

PACC: 6822; 6848