

金属与 GaAs 接触界面的分析¹⁾

徐 鸿 达 邵 全 远

(中国科学院半导体研究所)

肖 楠

(中国科学院物理研究所)

1981年2月2日收到

提 要

本文应用二次离子质量分析仪、X射线衍射,电子探针、扫描电子显微镜对 Pt, Mo, Ti, Al 与 GaAs 之间的界面(经过不同温度的热处理)进行冶金学性能和相应的电学性质分析,并对结果进行了讨论。由此提出了作为优良 GaAs 肖特基结的金属,应具有的物理特性以及结的制作原则。

一、引 言

GaAs 表面器件的制作涉及到金属与 GaAs 的接触特性和界面的冶金学性能。同时,器件工艺中避免不了热处理作用,若使用得当,则有益;反之有害,造成衰退和失效。针对 GaAs 多重薄层外延结构的器件研制,我们应用二次离子质谱仪和 X 射线衍射、电子探针、扫描电子显微镜,分析了在我们的工艺条件下,在我们的 GaAs 材料上形成的 Pt, Mo, Ti, Al 金属薄层的冶金学性质和电学性能的变化,摸索器件性能衰退的因素,以此寻找制作肖特基结的合适材料,使器件性能优良。

二、实 验

1. 样品制备

采用 n 型 GaAs 汽相外延片,外延层浓度为 $(0.5-2) \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (掺 S),衬底浓度为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (掺 Te)。样品经丙酮、乙醇水浴后,再经 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 20:1:1$ 冷却至室温的腐蚀剂腐蚀 30 秒钟,用冷、热去离子水冲净,水中捞出不沾水,装架溅射或电子束蒸发。Pt, Mo, Ti 膜厚分别为 2000 Å, 2100 Å, 360 Å,是用四极直流溅射仪形成的;Al 膜厚 1 μm,是用电束蒸发形成的。为了避免 GaAs 外延片之间的差异而带来的干扰因素,本分析中的样品,采用表面光亮、无宏观缺陷、且表面浓度较均匀的外延片,溅射或蒸发时,在其上用直径为 500 μm 的掩膜得到三排平面肖特基势垒二极管。外延片在 H_2

1) 本文曾在 1979 年全国微波、光电器件及化合物材料学术会议上宣读。

气氛中经受 300℃, 400℃, 450℃ 的热处理四分钟, 速冷至室温. 测量和分析在同一样品上进行.

2. 检测方法

(1) 冶金学性能的检测 用 Cameca SMI300 离子质量谱分析仪来检测金属膜中 Ga, As 元素的分布以及 GaAs 中金属膜元素的分布. 用 O_2^+ 或 O_2^- 离子束扫描逐层剥离, 这样可避免定点剥离带来的交叠效应, 影响分析结果, 离子束直径为 $60\mu m$, 入口光阑为 $600\mu m$. 用 JXA-3A 型电子探针 X 射线微分析仪测定金属膜厚, 用 Ru-1000 旋转阳极 X 光机, 工作条件为 42.5kV, 400mA, Co $K\alpha$ 靶, Fe 滤波, 来检测界面反应物的成份. 用 HPS-50B 型场发射扫描电子显微镜观察金属膜形貌.

(2) 电学性能的检测 用校正的精密微安计和数字电压表对样品进行正、反向偏压的伏安特性测量. 利用热离子发射电流方程推导出的公式为

$$J_f = A^* T^2 \exp(-q\phi/kT) [\exp(qV/nkT) - 1], \quad (1)$$

式中 J_f 为二极管正向电流密度; A^* 为有效 Richardson 常数; ϕ 为势垒高度; n 为正向偏压理想因子; V 为外加偏压. 在正向偏压下, 当 $V > 3kT/q$ 时,

$$J_f \simeq J_s \exp(qV/nkT). \quad (2)$$

这里 J_s 为饱和电流密度, 它由正向偏压时的 $I-V$ 曲线的直线部分外推至零偏压而得到. 这样, ϕ 可由下式求得:

$$\phi = (kT/q) \ln(A^* T^2/J_s). \quad (3)$$

三、实验结果与分析

1. Pt-GaAs 系

Pt-GaAs 系二次离子相对强度的分布如图 1(a) 所示. 在 400℃ 热处理后的接触界面处, 出现 Pt 元素峰和 Ga 元素峰, 在 450℃ 处理后的接触界面处原 Pt 峰展宽, Ga 峰变为更强. 在 300℃, 400℃, 450℃ 热处理后的 Pt 膜中未检测到 Ga, As 元素, 在 GaAs 体内也未检测到 Pt 元素, 如图 1 所示. 说明在本实验中, 短时间热处理并没造成 Ga, As 元素的外扩散和 Pt 元素的内扩散; 可是, 在 Pt 与 GaAs 紧密接触条件下, 经过 400℃ 以上热处理是可能生成少量化合物的, 这从二次离子质谱看到在界面的一个很小的宽度范围内出现 Pt 峰和 Ga 峰可推测到. 为了鉴别生成物是否为氧化物, 用二次离子质谱仪对 400℃、450℃ 处理的样品进行了氧分布的测定, 如图 2 所示, 在界面附近没有出现氧峰, 说明界面峰不是氧化物引起的; 而从对应的 Pt 峰和 Ga 峰来看形成 Pt-Ga 化合物的可能性大. 我们使用一般 X 射线衍射仪来测定, 因灵敏度差没有检测到; 改用 Ru-1000 旋转阳极 X 光机才检测到生成物为 $PtGa_2$ 和 $PtAs$, 如表 1 所示. 因生成物量少, 信息弱, 非大功率 X 光机不行. 我们从上述二次离子质谱的峰的出现以及表 1 可断定 $PtGa_2$ 是界面处生成的主要化合物; 它具有 $CaF_2(Cl)$ 结构, $a = 5.923 \text{ \AA}$ ^[1], 并且外层电子数为 8、共价性, 在 150℃ 以上是稳定的. 由此造成在界面附近的结构应为 Pt-PtGa₂-GaAs 的异质结, 而不是 Pt-GaAs, 与 Coleman 等人^[2]的 300℃ 至 400℃ $PtAs_2$ 占优势的看法有分歧. 另外,

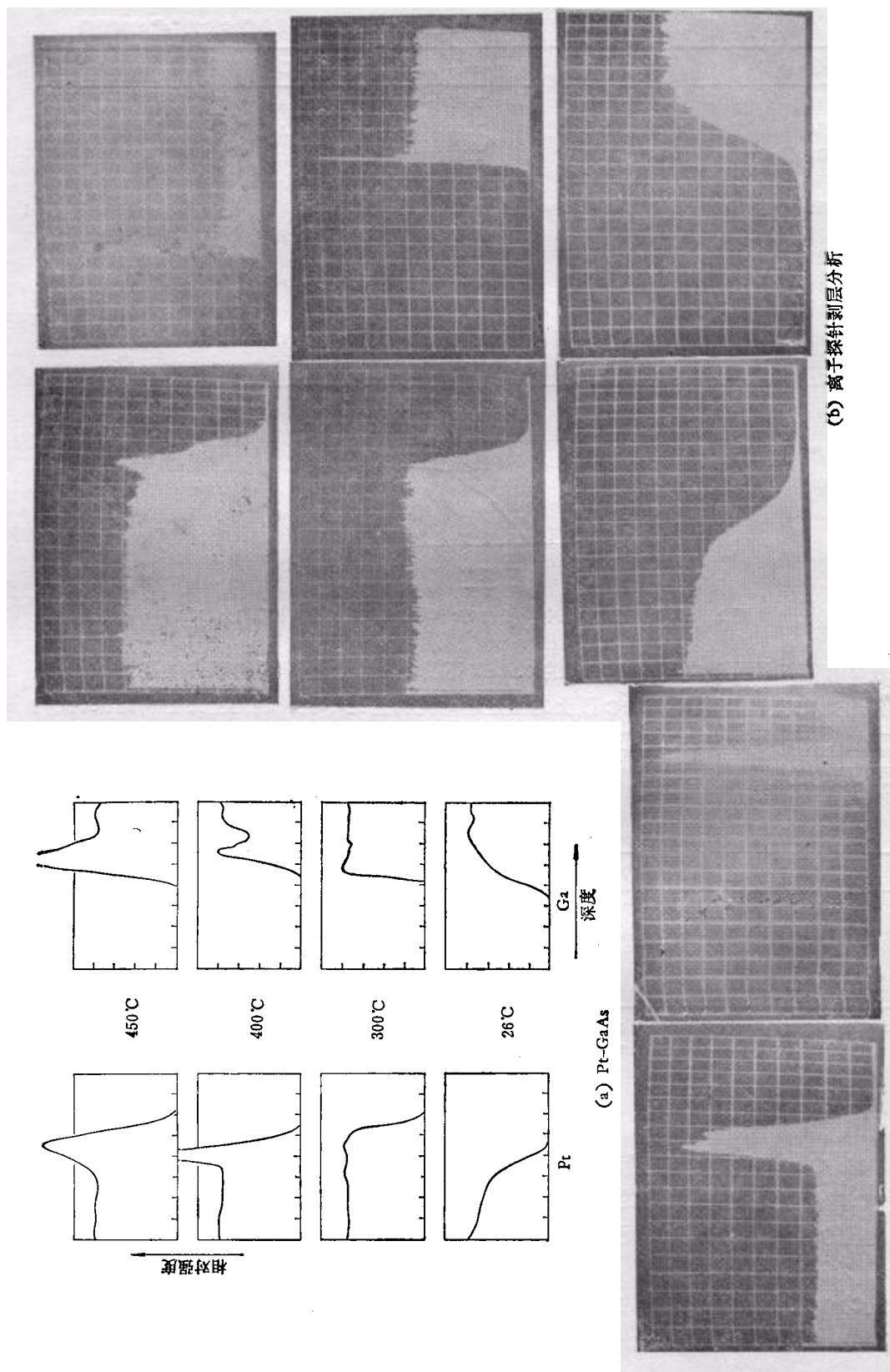
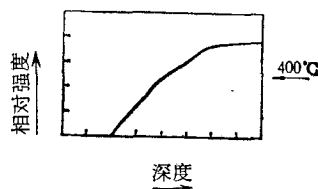


图1 Pt-GaAs 系热处理后的离子相对强度与剥离深度的关系(离子流信息经适当处理后显示的结果;(a) 为原数据经修正处理后的结果)

表 1 Pt-GaAs 经 400℃ 热处理后,实验记录的衍射图对应的“ d ”与标准衍射数据卡片的“ d ”的对照表

$d_{\text{实验}} (\text{\AA})$	$I_{\text{实验}}$	$d_{\text{卡片}} (\text{\AA})$	相	hkl
3.436	次强	3.43	PtAs	111
2.976	次强	2.98	PtAs	200
2.821	强	2.83	GaAs	200
2.661	弱	2.67	PtAs	210
2.265	最强	2.265	Pt	111
2.110	弱	2.11	PtAs	220
1.964	弱	1.962	Pt	200
1.812	次强	1.79	PtGa ₂	311
1.478	次强	1.48	PtGa ₂	400
1.368	次强	1.36	PtGa ₂	331
1.310	次强	1.32	PtGa ₂	420

图 2 400℃ 处理的样品中 O₂ 的分布; 450℃ 处理的样品有相似的分布

从表 2 和图 3 看到势垒高度由室温的 0.90eV 下降到 400℃ 处理后的短路以及 $I-V$ 曲线同样的变化趋势,可说明 300℃ 以上的热处理对肖特基结不利. 利用上述分析结果,我们在研制 GaAs IMPATT 二极管的实验中,控制金属膜厚度及热处理条件,使器件得到性能良好、稳定的结果.

表 2 Pt-GaAs 热处理性能变化表*

$T(^{\circ}\text{C})$	$n(\text{cm}^{-3})$	$V_R(\text{V}) (I = 1\text{mA})$	$\phi(\text{eV})$	$S(\text{cm}^2)$
26	1.10×10^{16}	33.00	0.90	2.16×10^{-3}
300	1.05×10^{16}	25.90	0.82	2.16×10^{-3}
400	短路	5.00	—	2.16×10^{-3}
450	短路	0.17	—	2.16×10^{-3}

* n 为 GaAs 的载流子浓度,由 C-V 法测定; V_R 为肖特基二极管的反向偏压; ϕ 为金属的势垒高度; S 为肖特基结的面积. 表 3 至表 5 中符号与此相同.

2. Mo-GaAs 系

Mo-GaAs 系二次离子质谱如图 4 所示. 从室温到 450℃ 都有 Mo 峰, 而且 400℃, 450℃ 峰从强到展宽. 相应的 As 从 400℃ 开始向 Mo 中扩散, 450℃ 后接近 Mo 表面, 有较明显的 As 强度, 表明 As 已在表面积聚; 而在 Mo 膜中未检测到 Ga, GaAs 中未检测到 Mo. 为了鉴别 Mo 峰的成份, 利用旋转阳极 X 光机对室温、450℃ 样品进行检测, 得到 (Mo₂C) 12F 的结构. 室温的衍射峰较弱, 450℃ 变强, 表明它的量是随温度的提高而增

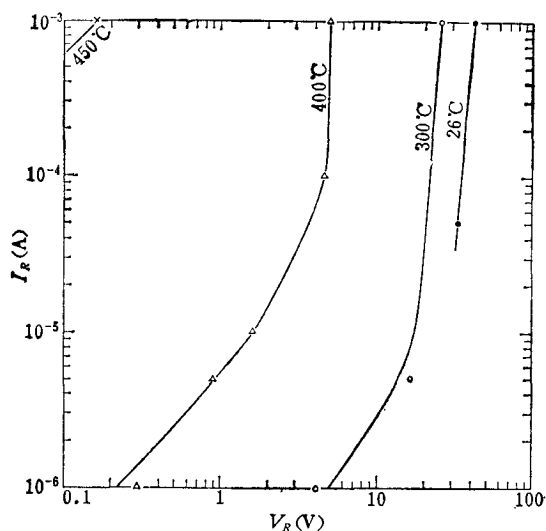


图3 Pt-GaAs 热处理后的平面肖特基二极管的反向伏安特性

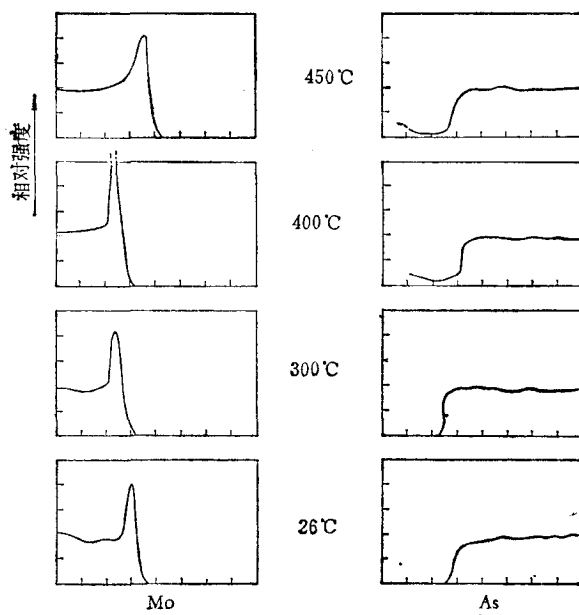


图4 Mo-GaAs 系热处理后的离子相对强度与剥离深度的关系

加,如图5所示。估计它是表面的外来污染所致,并不是Mo与GaAs的反应物,但可能在界面形成 $\text{Mo}-(\text{Mo}_2\text{C})_{12}\text{F-GaAs}$ 异质结。至于相应的电学性能变化,如表3和图6所示。可以看到势垒高度有所下降,但反向 $I-V$ 特性经 400°C 热处理后有所改善,可是, 400°C , 450°C 处理使As外扩散,但对相应电学性能无明显影响。

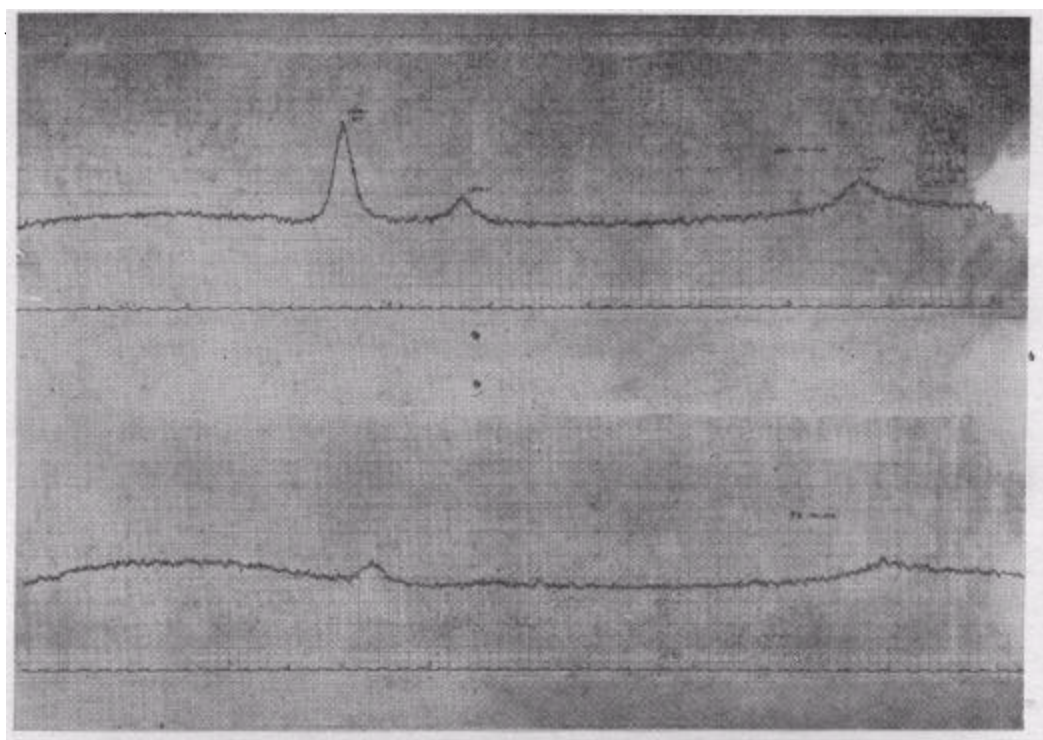


图5 Mo-GaAs 的X射线衍射图
上为 450°C 热处理后; 下为室温(未热处理)

表3 Mo-GaAs 热处理性能变化表

$T(^{\circ}\text{C})$	$n(\text{cm}^{-3})$	$V_R(\text{V}) (I = 1\text{mA})$	$\phi(\text{eV})$	$S(\text{cm}^2)$
26	2.13×10^{16}		0.71	1.73×10^{-3}
300	2.15×10^{16}	27.74	0.66	1.73×10^{-3}
400	2.27×10^{16}	32.52	0.67	1.73×10^{-3}
450	2.26×10^{16}	28.56	0.67	1.73×10^{-3}

3. Ti-GaAs 系

Ti-GaAs 系二次离子质谱如图 7 所示。Ti 膜中未检测到 Ga, GaAs 中未检测到 Ti, 只在 450°C 处理后的 Ti 膜中检测到微量的 As, 并有在表面聚集的倾向。它对应的电学性质的变化如表 4 和图 8 所示。400°C 热处理对 I - V 特性有利, ϕ 增大, $V_R(I = 1\text{mA})$ 也提高, 450°C 处理后, ϕ 和 V_R 都下降, 而且载流子浓度 n 有了明显的上升, 也表明了表面 As 聚集的影响。

表4 Ti-GaAs 热处理性能变化表

$T(^{\circ}\text{C})$	$n(\text{cm}^{-3})$	$V_R(\text{V}) (I = 1\text{mA})$	$\phi(\text{eV})$	$S(\text{cm}^2)$
300	5.21×10^{15}	27.66	0.57	3.52×10^{-3}
400	5.21×10^{15}	38.40	0.79	3.52×10^{-3}
450	6.16×10^{15}	11.34	0.56	3.52×10^{-3}

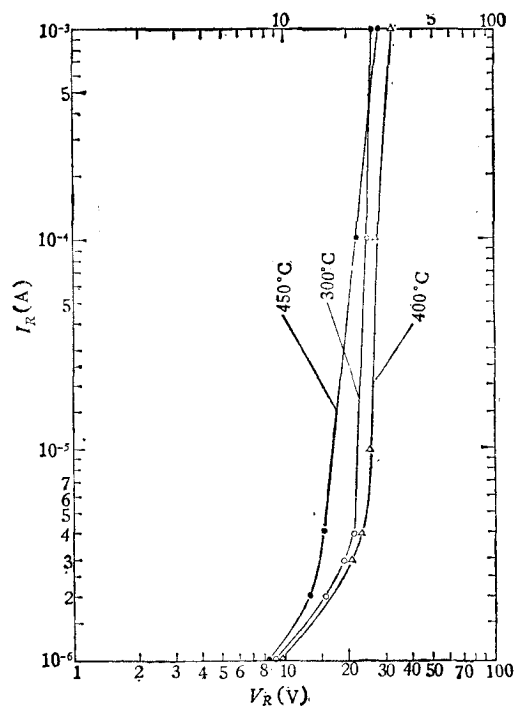


图6 Mo-GaAs 热处理后的平面肖特基二极管的反向伏安特性

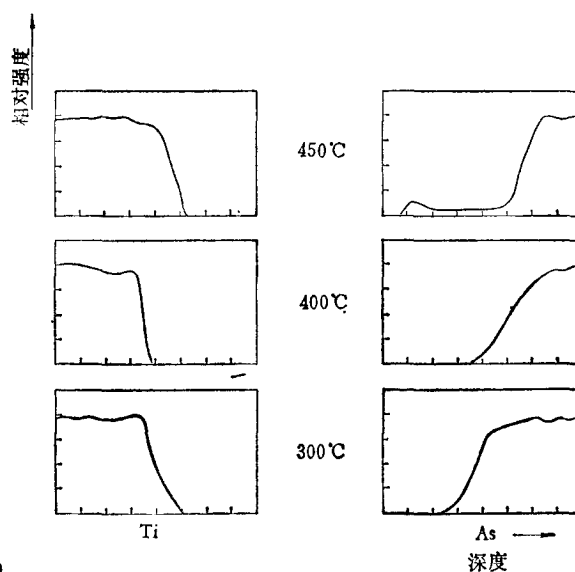


图7 Ti-GaAs 系热处理后的离子相对强度与剥离深度的关系

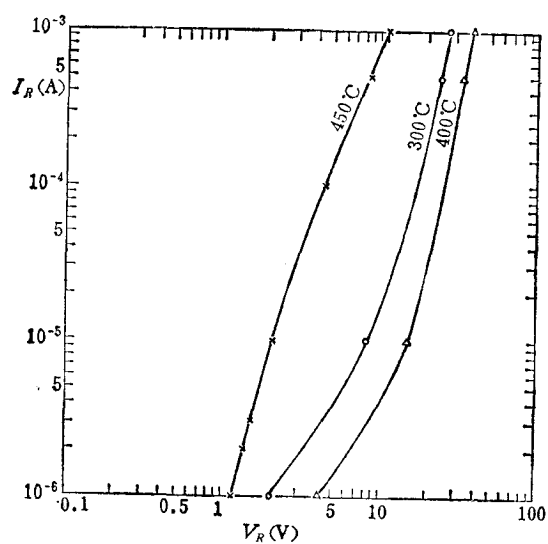


图8 Ti-GaAs 热处理后的平面肖特基二极管的反向伏安特性

4. Al-GaAs 系

Al-GaAs 系二次离子质谱如图 9 所示. Al 表面有峰, 表明是新鲜 Al 表面极易氧化生成的氧化铝. 可看到 Al, Ga, As 在这种热处理条件下未互扩散. 相应的电学性能变化如表 5 和图 10 所示. 400°C 热处理对反向 I - V 特性有利, 但 Al-GaAs 接触的击穿电压 (即 1mA 时 V_R 值) 明显地低, 需进一步研究.

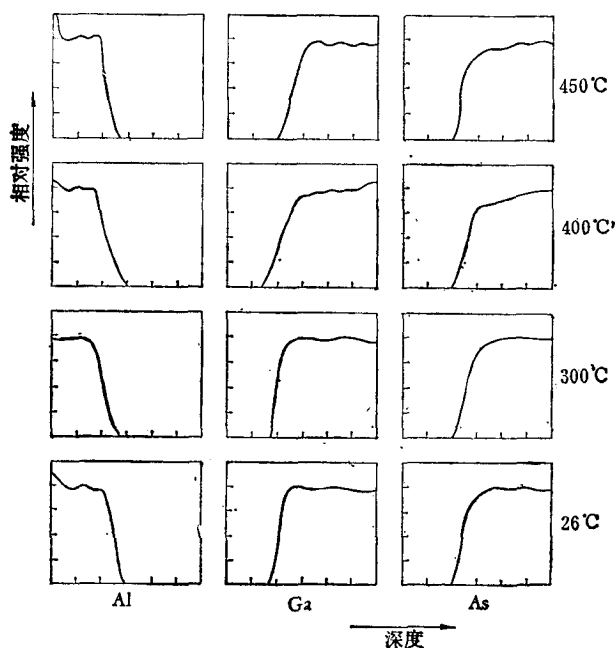


图 9 Al-GaAs 系热处理后的离子相对强度与剥离深度的关系

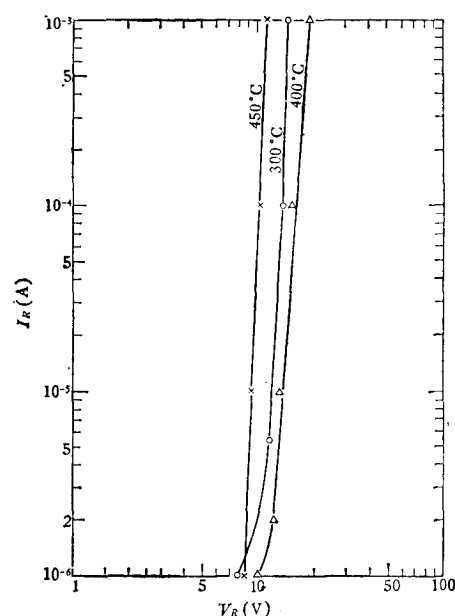


图 10 Al-GaAs 热处理后的平面肖特基二极管的反向伏安特性

表 5 Al-GaAs 热处理性能变化表

$T(^{\circ}\text{C})$	$n(\text{cm}^{-3})$	$V_R(\text{V}) (I = 1\text{mA})$	$\phi (\text{eV})$	$S(\text{cm}^2)$
26	1.26×10^{16}		0.71	2.29×10^{-3}
300	1.30×10^{16}	14.68	0.73	2.29×10^{-3}
400	1.20×10^{16}	19.66	0.75	2.29×10^{-3}
450	1.31×10^{16}	11.40	0.74	2.29×10^{-3}

四、讨 论

表 6 列出 Pt, Mo, Ti, Al 的有关性质^[3]. 从点阵的布拉伐格子看, Pt, Al, GaAs 皆为面心立方, 且点阵常数相差不大, 故匹配较好. 而 Mo, Ti 点阵的布拉伐格子与 GaAs 的差别较大, 点阵常数相差也大, 故匹配不佳, 界面产生的应力也就大, 因为点阵应力 $F \propto \Delta a/a$, a 为点阵常数. 在一定温度条件下, 会加剧界面应力, 产生裂隙和位错, 这就为互扩散提供了有利渠道; 我们可从室温的 Mo 膜的形貌, 如扫描电子显微镜照片所示 [图

表 6 材料物理性质对照表

名 称	布拉伐格子	点阵常数 ($\text{\AA}$)
GaAs	面心立方	5.654
Pt	面心立方	3.915 (<i>a</i>)
Mo	体心立方	3.140 (<i>a</i>)
Ti	密排立方	2.953 (<i>a</i>) 4.729 (<i>c</i>)
Al	面心立方	4.041 (<i>a</i>)

11(a), 见图版 I) 看到 Mo 依照垂直方向重叠生长, 它们之间露出未覆盖的 GaAs, 最大细隙线度为 $0.86\mu\text{m}$; 图 11(b) (见图版 I) 为经 300°C 热处理的 Mo 膜形貌, 看到晶粒已弥散, 黑的阴影区为已弥合的细隙, 此处 Mo 层薄, 右下角黑点区为未完全弥合区最大线度为 $0.87\mu\text{m}$; 图 11(c) (见图版 I) 为经 450°C 热处理的 Mo 膜形貌, 看到局部膜变坏, 最大线度达 $4.72\mu\text{m}$, 这与相应的离子质谱分析看到的 As 向 Mo 中扩散是一致的. 用溅射方法制作的 Ti, Pt 膜的形貌照片都有上述相似的特点; 室温的膜都有细隙, 如图 12(a) (见图版 I) 所示的 Pt 膜; Ti 膜的细隙比 Pt 多, 经 300°C 处理后的 Ti 膜致匀程度不及 Pt, 如图 13(a) (b) (见图版 II) 所示; Pt 膜 300°C 处理后基本已均匀, 如图 12(b) (见图版 I) 所示, 由细隙形成的斑点极少, 而 Ti 膜要到 400°C 才基本均匀, 如图 13(c) (d) (见图版 II) 所示, 450°C 膜变坏, As 向 Ti 扩散, 如图 7 所示. 以上说明, 一定温度的热处理使 Mo, Ti 多晶膜细隙, 裂缝扩大或增多, 提供了 As, Ga 外扩散的有利渠道, 而 GaAs{100} 晶面的 As 原子层比 Ga 原子层处于较高的能量, 激活能较低, 在一定温度下就向外扩散了. 可是, 在 Pt 多晶膜中为何未检测到 As, Ga 外扩散, 这可能由于 Pt 点阵的布拉伐格子与 GaAs 的相似, 界面形成的细隙、裂缝、晶粒间界比 Mo, Ti 少得多, 故 As, Ga 即使外扩散其量也甚少, 不易检测到; 另外, Pt 与 Ga, As 反应成化合物也是阻止 As, Ga 外扩散的一个因素. 至于 As 在 Ti, Mo 中形成何种反应物还待进一步研究.

总之, 金属与 GaAs 交界面的性质是复杂的, 从我们的实验结果来看, 它是与所用金属的点阵结构的性质、金属膜制作方法、膜的结晶状态有关. 就互扩散这一点而言, 金属膜的结晶状态是一个重要的因素. 我们推测, 若生长较好的单晶膜 (如采用分子束外延方法), 即使金属的点阵结构与 GaAs 失配较大, 估计外扩散也会大为减小的. 金属向 GaAs 的内扩散估计是与 GaAs 表面层的缺陷, 金属元素的激活能大小密切有关. 鉴于界面情况复杂, 在器件制作中难于获得理想的界面, 故热离子发射电流方程推导的公式已不适用, 不能以它来完全判断肖特基结的好坏, 实验上已看到这一点, 尤其在反向偏置应用时更为明显, 说明交界面已不是理论上设想的界面, 而是异质结或是过渡的混合形式. 它们的电学性质应遵循什么规律, 能带结构是什么, 界面的点阵图象如何等等都需更深入的研究. 至于本文用此公式, 仅作为一种性能变化的粗略估计. 另外, 我们认为, 在选择作为 GaAs 的肖特基结的金属时, 应根据点阵的布拉伐格子、点阵常数与 GaAs 接近, 并考究薄膜的形成方法, 以期达到界面特性稳定优良.

五、结 语

1. Pt, Mo, Ti, Al 与 GaAs 形成的肖特基结, 经短时间(四分钟)、不同温度的热处理, 对结的冶金学和电学性能产生不同程度的影响。

2. Pt-GaAs 系的离子质谱出现的相对应的界面峰是与界面反应形成的化合物 PtGa_2 有关; Mo-GaAs 系的离子质谱出现的单峰是与相应表面污染形成的 $(\text{Mo}_2\text{Cl})_{12}\text{F}$ 有关。

本工作得到王守武教授的指导和陈克铭同志的具体领导, 上海计量测试技术研究所陆东元同志帮助进行二次离子质谱分析, 周尚全等同志帮助进行扫描电子显微镜、电子探针的形貌观察和测厚, 一并在 此致谢。

参 考 文 献

- [1] Max Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill Book Company Inc. (1958).
- [2] D. J. Coleman, Jr. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **24** (1974), 355.
- [3] B. Γ. 李夫舍茨著, 王润等译, 金属和合金的物理性能, 北京冶金工业出版社, (1959).

ANALYSIS OF METAL-GaAs CONTACT INTERFACES

XU HONG-DA SHAO QUAN-YUAN

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

XIAO NAN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The secondary ion mass spectrometry, X-ray diffraction, electron probe and scanning electron microscope were employed to analyze qualitatively the metallurgical and corresponding electrical properties of the interfaces between Pt, Mo, Ti, Al and GaAs, which have been subjected to heat treatment at various temperatures. The results are discussed. Based on these results, we are able to suggest the physical characteristics that the metal should possess and the principle for preparing the junction that should be employed in order to obtain a good Schottky junction on GaAs.