

Si/Co/GaAs 体系中界面反应的竞争机制

金高龙 陈维德 许振嘉

中国科学院半导体研究所, 北京 100083

中国科学院国家表面物理实验室, 北京 100080

(1992年3月13日收到; 1992年5月4日收到修改稿)

本文采用 AES、XRD 和 TEM 等技术对 Si/Co/GaAs 三层结构的界面反应作了较详细的研究。结果表明: Si/Co 与 Co/GaAs 两界面的反应具有一定的相似性, 即当退火温度低于 300℃ 时, 两界面都保持完整; 当退火温度高于 400℃ 时, 两界面都发生了化学反应, 并形成相应的化合相。由于两界面的初始反应条件相近, 因而界面反应存在着竞争机制, 通过进一步的实验, 结果表明: Si/Co 界面的反应速度要比 Co/GaAs 的快, 从而为在 GaAs 衬底上形成 CoSi₂/GaAs 金半接触提供了有利条件。

PACC: 6848, 6822, 7340N

一、引言

金属/半导体的界面研究已有数十年的历史, 目前, 随着 GaAs 器件及工艺的不断开发和应用, 金属/GaAs 的界面研究已受到普遍关注。在通常的 GaAs 工艺中, 采用 WSi_x^[1-3]化合物作为自对准栅极材料, 由于 WSi_x 的电阻率较大 ($> 100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), 因而不利于器件的性能; 然而 CoSi₂ 材料在许多方面具有优越性, 不仅具有耐高温, 而且还具有低电阻率及结晶性好等优点, 使得 CoSi₂ 在 GaAs 自对准工艺中很可能成为 WSi_x 的替代材料^[4]。

我们把 Si/Co/GaAs 体系的反应机理作为研究对象, 是为了能在 GaAs 衬底上形成优质的 CoSi₂ 材料。李(Li)等^[5]研究结果表明: Co/Si 多层结构通过热退火反应后形成的 CoSi₂ 材料的物理性质明显要比共蒸法形成的 CoSi₂ 好。同时, 由于 Co/Si^[6-8] 和 Co/GaAs^[9, 10] 体系颇受欢迎, 而且两体系的初始反应条件很相近, 因而对其混合体系 Si/Co/GaAs 颇为耐人寻味。

本文利用 AES、XRD 和 TEM 等测量技术对 Si/Co/GaAs 混合体系进行了较细致的研究。实验结果表明: Co 在 Si/Co/GaAs 体系中受到竞争, 尽管两界面的初始反应颇为相似, 但 Si/Co 界面的反应要比 Co/GaAs 界面的反应快, 从而为在 GaAs 衬底上形成 Co-Si 化合物提供了有利的条件。

二、实验

本实验采用的衬底是单面抛光的 n 型(掺 Si, $n \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) GaAs(100) $\pm 0.5^\circ$, 电

阻率约为 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。把经常规化学清洗的衬底样品吹干并装入高真空腔内。真空设备是 BALZERS 的双电子束蒸发系统，其基压为 10^{-9} mbar ，蒸发时的压强为 10^{-7} mbar 。然后在 GaAs 衬底上淀积一定厚度的金属 Co，此后再淀积一层 Si，其蒸发速率都为 $1-2 \text{ \AA/s}$ 。样品的退火处理分为两种：①在真空退火炉中进行恒温退火，退火时的真空为 $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ，退火时间为 30min；②快速退火，退火时样品处在高纯氮气氛中，退火时间为 15s。

超薄层的 Co 在 Si 及 GaAs 衬底上的初始反应测量是在 ESCA MK II 系统中进行的，此系统的基压为 $2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ ，并具有 XPS 和 UPS 等测量功能。

透射电镜的样品先经 $4-5 \text{ keV}$ 的 Ar^+ 束减薄，然后在 JEM 2000FX 的装置中进行测量，其能量为 200 keV 。样品经退火后形成的各种化合物相由 AES 和 XRD 来判定。

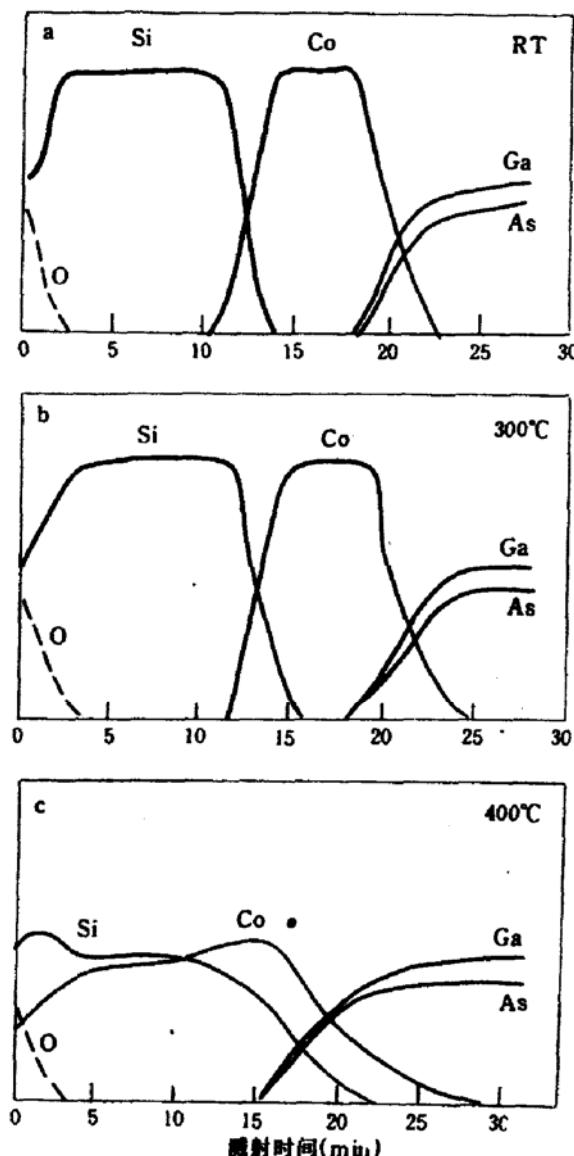


图 1 样品 $\text{Si}(700 \text{ \AA})/\text{Co}(500 \text{ \AA})/\text{GaAs}$ 经不同温度退火处理后的 AES 深度分布曲线，其中 AES 的入射电子能量为 5 keV ，(a) 室温 (b) 300°C , 30min (c) 400°C , 30min

三、实验结果

图 1 给出样品 $\text{Si}(700 \text{ \AA})/\text{Co}(500 \text{ \AA})/\text{GaAs}$ 经 300°C 和 400°C 恒温退火后的 AES 测量结果。由图 1 可知，虽经 300°C , 30min. 退火处理后，除了最表面的氧信号有所不同外，其 AES 深度分布与室温时的分布基本一致，仍能清楚地看到三层结构，表明此时的界面并未发生明显的变化。而当退火条件为 400°C , 30min 时，从 AES 深度分布曲线中已无法辨出 Si/Co 界面，此时已形成了混合反应层，由于原子数之比约为 1.28，而且退火条件仍不足以使之形成均匀的反应层，混合层内主要是 Co_2Si 和 CoSi 化合相。此时，尽管 Co/GaAs 界面的变化没有 Si/Co 界面那样明显，但仍然能清楚地观察到 Co/GaAs 界面的过渡区明显加厚。经 400°C , 30min 退火后， Si/Co 界面和 Co/GaAs 界面处均已形成混合反应层。

界面混合反应层既包含着扩散过程也包含着化学反应过程，由于反应层并非单一的化合相，因而难以通过 AES 来确定。我们对经 400°C 恒温退火后的样品进行 XRD 测量，(如图 2 所示)，其结果表明：混合反应层中出现了 Co_2Si , CoSi , Co_2As , CoAs , CoGa 等化合相，其中 Co_2Si 相占多数，其余各相含量较少。由于 Co_2GaAs ($\text{CoGa} + \text{CoAs}$) 与 CoGa 及 CoAs 的晶格结构很相近，因而难以否定 Co_2GaAs 相的存在。测量时， $\text{GaAs}(400)$ 面正好处于相消

干涉,因此在图 2 的衍射图中未能出现 GaAs(400)及相应低指数面的衍射峰。如果退火温度进一步提高,则两界面的反应更趋于充分,相继出现 Co₂Si₂ 等化合相^[4]。

我们利用 TEM 对已退火的样品进行测量,以便进一步弄清界面的反应情况。图 3(见图版 I)就是样品 Si(1850 Å)/Co(500 Å)/GaAs 经过 400°C, 30min 的恒温退火后所测的 TEM 结果。由图中可知,颜色较深的外层是 Co-Si 层,中间颜色较淡的是 Co-GaAs 层。其中 Co-Si 层的厚度明显比 Co-GaAs 层厚。同时也利用选区衍射(SAD)测量其成分(未给出谱图),在 Co-Si 层中衍射结果是 Co₂S 相占多数,其中也有 CoSi 相。由于 Co-GaAs 层过薄(<500 Å),未能单独得到选区衍射图。SAD 结果与前面的 XRD 结果相符。这表明 Si/Co 界面比 Co/GaAs 界面的反应快。

为了进一步确定两界面的反应快慢,我们对样品进行短时间的快速退火,退火时间为 15 秒。图 4 给出了退火后样品所测的 XRD 结果,结果表明:经 600°C, 15s 快速退火之后,XRD 谱图上只出现 Co₂Si 相,此时未能观察到 CoSi 及 Co-GaAs 等化合相,尽管不足以完全否定 CoSi 及 Co-GaAs 相的存在,但至少是 Co₂Si 化合相占绝大部分。而当退火温度升至 800°C 时,图中可见,CoSi 及 CoAs 相也出现了,这表明在这种 Si/Co/GaAs 夹心结构中,Si/Co 界面更易发生反应,而且反应速度较快,

因而先出现 Co₂Si 相,这有利于 Co-Si 化合相的形成,从而也有利于 Co₂Si₂ 在 GaAs 上形成。

四、分析和讨论

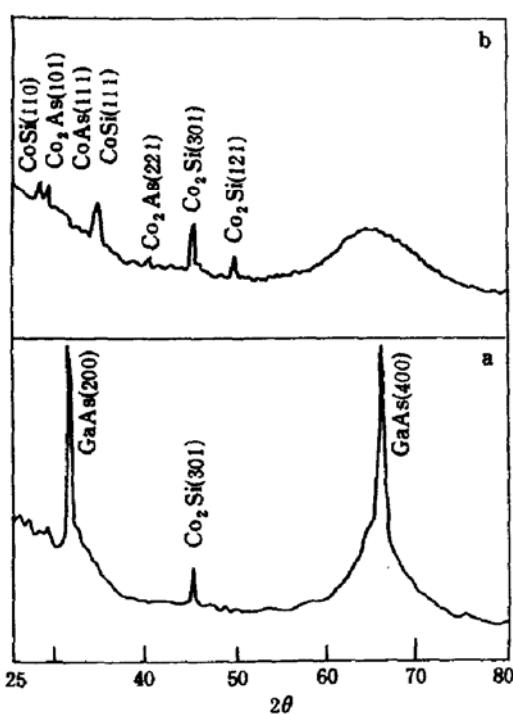
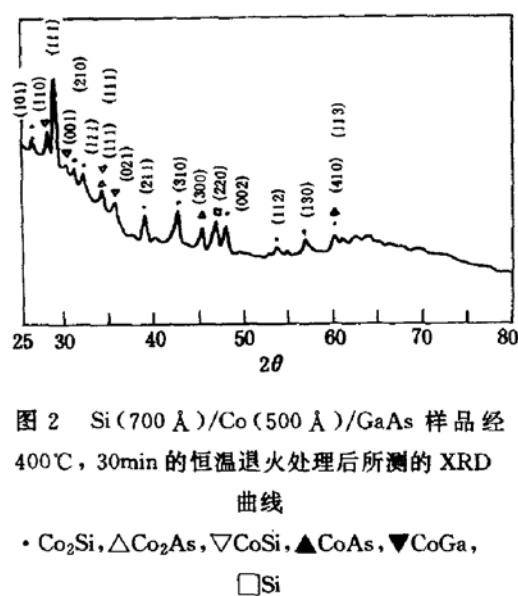
本实验的研究对象是 Si/Co/GaAs 夹心结构体系。为了简化讨论,我们把它分为二个单独的体系:Si/Co 和 Co/GaAs 体系。因为有关 Co/Si 及 Co/GaAs 两个体系的界面反应图象较为清晰。

Co/Si 和 Co/GaAs 界面的反应颇有相似之处,不论是超薄层 Co(零一几十埃)沉积在 Si 和 GaAs 衬底上的界面反应,还是较厚的 Co(数百一数千埃)在 Si 和 GaAs 衬底上经热退火处理后的界面初始反应。

对于超薄层 Co 在 Si 及 GaAs 衬底上的情形,

图 4 Si(700 Å)/Co(500 Å)/GaAs 样品经过快速热退火处理后的 XRD 曲线 (a) 600°C, 15s; (b) 800°C, 15s

在室温下沉积在 Si^[11] 及 GaAs^[12] 衬底上的 Co 都是以 Stranski-krastanov(层状+岛状)模式生长的。图 5 给出了我们的光电子谱的实验结果,两者



都具有三个相似的形成阶段：①沉积的 Co 原子与衬底原子之间的相互作用很弱；②覆盖层 Co 与衬底的相互作用很强，并形成反应层；③随着覆盖度的进一步增大，表面 Co 层显示出纯金属性。结果表明：当 Co 的厚度达 25 Å 时，表面层已基本上是纯金属层，这也说明：室温沉积中，界面的反应都在数十埃之内。

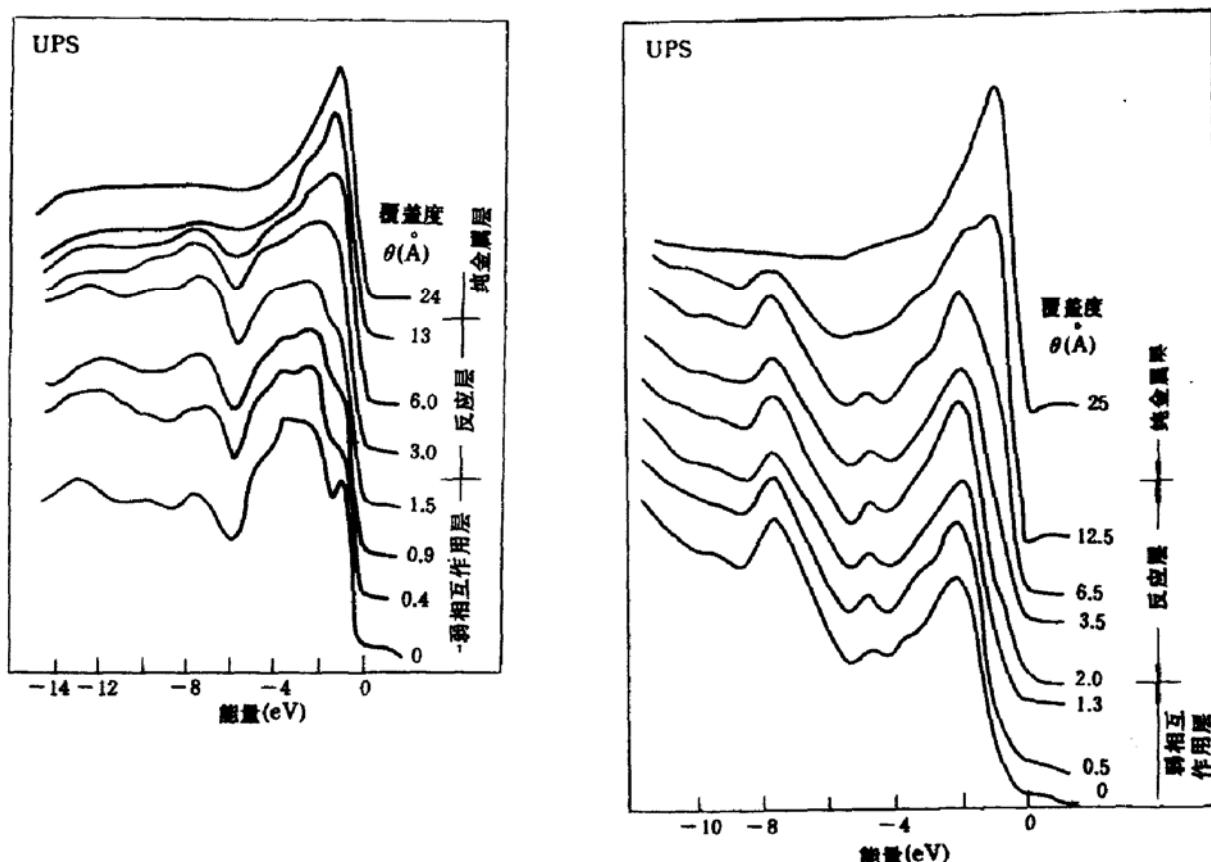
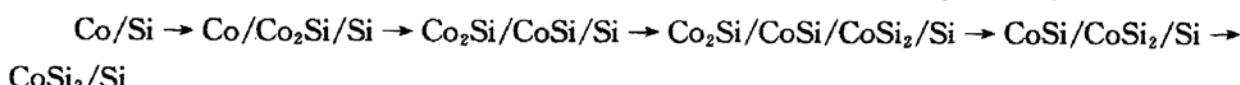


图 5 在不同衬底上沉积超薄层 Co，对应于不同覆盖度的 UPS 谱，入射线为 HeI(21.2eV)

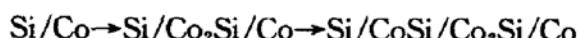
(a)GaAs(100)衬底 (b)Si(100)衬底

对于较厚的 Co 在 Si 及 GaAs 衬底上的情形，其界面的初始反应与退火条件有关。对于 Co/Si 系统，退火温度为 350°C 时即开始发生化学反应，并形成 Co_2Si 相^[13]；而 Co/GaAs 体系，在 325—375°C 范围内界面也开始发生反应^[9,10]。由于这些相似性，使得 Si/Co/GaAs 体系的研究既有趣又复杂。

在通常的 Co/Si(衬底)体系中，随着退火温度的升高，其化合相变化如下^[14]：



在这种体系中，由于衬底 Si 可以提供无尽的 Si 原子参与反应，因而最后形成稳定的 CoSi_2/Si 结构。而对于我们的 Si/Co 情形，其中 Si 原子并非无尽的，同时 Co 原子还要与 GaAs 反应，因 Si/Co 界面的反应最后稳定相不仅与 Si 和 Co 的原子数比有关，而与 Co/GaAs 界面的反应有关，但是初始的反应过程仍可表示如下：



对于 Co/GaAs 体系，也有相应的相变过程^[9]：

$\text{Co}/\text{GaAs} \rightarrow \text{Co}/\text{Co}_2\text{GaAs}/\text{GaAs} \rightarrow \text{Co}/\text{Co}_2\text{Ga}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs} \rightarrow \text{Co}/(\text{CoGa} + \text{CoAs})/\text{GaAs} \rightarrow \text{CoAs}/\text{CoGa}/\text{GaAs}$.

因而对于 Si/Co/GaAs 三层体系来说,其初始反应过程为:

$\text{Si}/\text{Co}/\text{GaAs} \rightarrow \text{Si}/\text{Co}_2\text{Si}/\text{Co}/\text{Co}_2\text{GaAs}/\text{GaAs} \rightarrow \text{Si}/(\text{CoSi}/\text{Co}_2\text{Si}/\text{Co}_2\text{GaAs} (\text{CoGa} + \text{CoAs}))/\text{GaAs}$.

这界面反应的最终结果取决于样品的结构(即 Si 与 Co 的原子比),同时也取决于退火条件.

Co/Si 与 Co/GaAs 体系的初始反应温度都在 350°C 附近,因而其混合体系就不那么容易确定其竞争地位.而对于我们的夹层结构,其中外面的 Si 层是非晶层而并非单晶层,因而一般认为 Si/Co 界面的初始反应温度会稍有降低,而 Miara 等结果表明其初始反应温度仍在 350°C 左右,然而非晶 Si 层对于界面的互扩散是很有益的.初始的反应与反应势垒 ΔE 及退火温度 T 有关: $C_s = C_0 \exp(-\Delta E/kT)$, 而反应速度还与扩散速率有关.当退火温度达 400°C 时,由于界面互扩散,Si/Co 两层已完全形成了混合层,因而提高了形成 Co-Si 化合相的几率,致使 Si/Co 界面反应比 Co/GaAs 界面反应更具有竞争力.

如果改变 Si 的厚度,则会影响 Si/Co 界面的反应.如果 Si 原子数减少,则 Si 层所需的 Co 原子数也减少,因而有更多的 Co 原子进入 GaAs 层,使得 Co/GaAs 界面反应加强;反之,则可减弱 Co/GaAs 界面的反应.

五、结 论

我们利用超高真空电子束蒸发系统在 GaAs(100)衬底上沉积了金属 Co 层和非晶 Si 层,研究了 Si/Co/GaAs 夹层体系中界面反应的竞争机制,得出了以下几点结论:

1. 当退火温度低于 300°C 时,两界面都保持完整;当退火温度高于 400°C 时,两界面都发生了化学反应,并形成相应的化合物相.对于超薄层 Co 在衬底 Si 及 GaAs 上的行为也具有一定的相似性,因而表明 Co/Si 与 Co/GaAs 两界面的初始反应条件很相似.

2. 两界面的反应并非完全一致.在 Si/Co/GaAs 系统中,仍然存在着界面竞争反应机制,其中由于 Si 层是非晶层,因而 Si/Co 界面的反应明显快于 Co/GaAs 界面的反应,从而为在 GaAs 衬底上形成 Co-Si 化合相提供了有利条件.

参 考 文 献

- [1] 1983 IEEE International Solid-state Circuits Conference edited by Lewis Winner (IEEE, New York, 1983) p44.
- [2] T. Ohnishi, N. Yokoyama, H. Onodera, S. Suzuki and A. Shibatomi, *Appl. phys. Lett.*, **43**, 600(1983).
- [3] A. Callegari, G. D. Spiers, J. H. Magerlein and H. C. Gutbrie, *J. Appl. Phys.*, **61**, 2054(1986).
- [4] C. C. Hsu, G. L. Jin, J. Ho and W. D. Chen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 1020(1992).
- [5] Bing-Zong Li, P. Liu, G. B. Jiang, W. N. Huang, X. Lu, R. G. Aitken, K. Daneshvar, M. Puzerewski and G. Singco, *J. Appl. Phys.*, **70**, 5427(1991).
- [6] S. Saitoh, H. Ishiwara and S. Furukawa, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 203(1980).
- [7] R. T. Tang, J. C. Bean, J. M. Gibson, J. M. Poate and D. C. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 684

(1982).

- [8] L. J. Chen, J. W. Mayer and K. N. Tu, *Thin Solid Film*, **93**, 1351(1982).
- [9] M. Genut and M. Eigenberg, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1358(1987); *J. Appl. Phys.*, **66**, 5456(1989).
- [10] C. J. Palmstrom, C. C. Chang, A. J. Yn, G. J. Galvin and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **62**, 3755(1987).
- [11] C. Pirri, J. C. Peruchetti, G. Gewinner and J. Derrien, *Phys. Rev.*, **B29**, 3391(1984).
- [12] F. Xu, J. J. Joyce, M. W. Ruckman, H. W. Chen, F. Boscherini, D. M. Hill, S. A. Chambers and J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **B35**, 2375(1987).
- [13] H. Miura, E. Ma and C. V. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **70**, 4287(1991).
- [14] W. D. Chen, Y. D. Cui, C. C. HSU and J. Tao, *J. Appl. Phys.*, **69**, 7612(1991).

Competitive Mechanism in Si/Co/GaAs Interfacial Reactions

Jin Gaolong, Chen Weide and C. C. Hsu

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083

and

State Key Lab of Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 13 March 1992; revised manuscript received 4 May 1992)

Abstract

The interfacial reactions in Si/Co/GaAs sandwich structure have been studied by using UPS, AES, XRD and TEM techniques. The initial reactions of Co/Si and Co/GaAs interfaces are somewhat similar, namely, the interfaces were still sharp after annealing at 300°C for 30min. However, the chemical reactions happened at both interfaces and the corresponding compounds were formed rather simultaneously after annealing at 400°C for 30min. Because of the similarity of interfacial reactions, there is competitive mechanism in Si/Co/GaAs system. After further studies, we know that the interfacial reaction of Si/Co is faster than that of Co/GaAs which is very beneficial to form $\text{CoSi}_2/\text{GaAs}$ Schottky barrier and is also a base of forming a sharp interface between CoSi_2 and GaAs.

PACC: 6848, 6822, 7340N