

用背散射实验技术分析 Pt/GaAs 接触界面

谢葆珍 刘世杰

(中国科学院高能物理研究所)

张敬平 殷士端 顾 淦 戴爱平

(中国科学院半导体研究所)

1982 年 12 月 1 日收到

提 要

用背散射实验技术和俄歇电子能谱研究了 250—450℃ 温度范围内 Pt/GaAs 的界面性质。样品为在 n-GaAs 上溅射 1000 Å 的 Pt 层。研究表明,在 300℃ 处理 20 分钟后,界面产生固相反应。先是 Ga 原子向 Pt 扩散并溶于 Pt 形成固溶体,然后留下的 As 在界面处生成 PtAs₂。当退火温度高于 400℃ 时,反应终止,生成 GaPt 和 PtAs₂ 两平衡相,不再出现新相。

一、引 言

用 Pt/GaAs 制作的肖特基雪崩二极管由于消耗功率放出热量,器件往往在 ~300℃ 温度下工作。在此温度下, Pt/GaAs 界面的固相反应无疑会影响器件的特性。为了提高器件的稳定性,估计器件的使用寿命,研究不同温度下 Pt/GaAs 接触界面的物理结构和冶金学性能是非常必要的。本文利用背散射实验技术研究 250℃—450℃ 范围内 Pt/GaAs 界面固相反应后合金的组分,厚度,基体及金属层的消耗量,并分析复杂的合金形成过程。

采用背散射技术是分析半导体-金属合金的一个有效手段。具有简便、不破坏样品,无需标样而能逐层定量分析等特点。文献中^[1-3]用背散射方法对硅与 Au, Ag 及 Pt 等的合金做过大量工作。用这项技术分析 Pt/GaAs 系时,能谱往往重叠,只有当 Pt 层小于 500 Å 时, GaAs 的背散射谱才能与 Pt 的清楚地分开,因此只能分析 Pt 层很薄的样品。但实际用于制作微波器件的 Pt/GaAs, Pt 层往往较厚。以往的结果表明, Pt/GaAs 接触界面合金的特性不但与退火条件有关,也明显地取决于 Pt 层的厚度。本文就处理重叠的合金背散射能谱的方法作一些探讨,从而分析较厚的 Pt 层与 GaAs 形成合金的背散射谱。

二、实验条件和实验结果

实验所用样品是在 n 型 (100) 取向的 GaAs 单晶上溅射一层厚约 $1000 \text{ \AA}$ 的 Pt 层, 然后在 H_2 中进行退火. 退火温度为 $250, 300, 350, 400$ 及 450°C , 退火时间为 20 分钟. 分析束采用高能物理所静电加速器提供的能量为 2MeV 的 ^4He 离子束. 实验数据由带有 PDP-11/34 计算机的多道分析系统收集和处理.

图 1(a) 为未经退火的 Pt/GaAs 的背散射谱. 高能区为 Pt 谱, 低能区为 GaAs 谱. 图中箭头 Pt 及 GaAs 分别标出 Pt 层的表面及假设无 Pt 层时 GaAs 表面背散射粒子所对应的能量 (用道数表示). 由于 As 和 Ga 元素的原子量很接近 ($M_{\text{As}} = 74.92$ $M_{\text{Ga}} = 69.72$), 其质量差在背散射分析的分辨率之内, 因此这两种元素的背散射谱不能分开.

Pt 层的厚度 t 可从 Pt 谱的谱宽 ΔE_{Pt} 或从 GaAs 谱由于表面有 Pt 层使能谱向低能侧移动的 ΔE_{GaAs} 求得: $t = 1000 \text{ \AA}$ (误差 $\sim \pm 5\%$). 为简单起见, 在计算能量损失因子 $[S]$ 时, 我们近似地采用原子量介于 As 和 Ga 之间的 Ge ($M_{\text{Ge}} = 72.59$) 来代替 GaAs.

图 1(b) 为在 250°C 温度下退火的 Pt-GaAs 背散射谱. 其谱形与图 1(a) 很接近, 说明界面无明显的固相反应.

图 1(c), 1(d), 1(e) 及 1(f) 分别为退火温度等于 $300, 350, 400$ 及 450°C , 退火时间为 20 分钟的 Pt/GaAs 背散射谱. 其与图 1(a) 比较可以看出, 退火温度高于 300°C 时, 能谱明显改变, 谱形比较复杂, 说明 Pt/GaAs 界面产生固相反应. 在 300 及 350°C 下退火的样品, Pt 谱出现三个不同谱高的平台, 说明衬底表面有三层组分不同的合金层, 如图

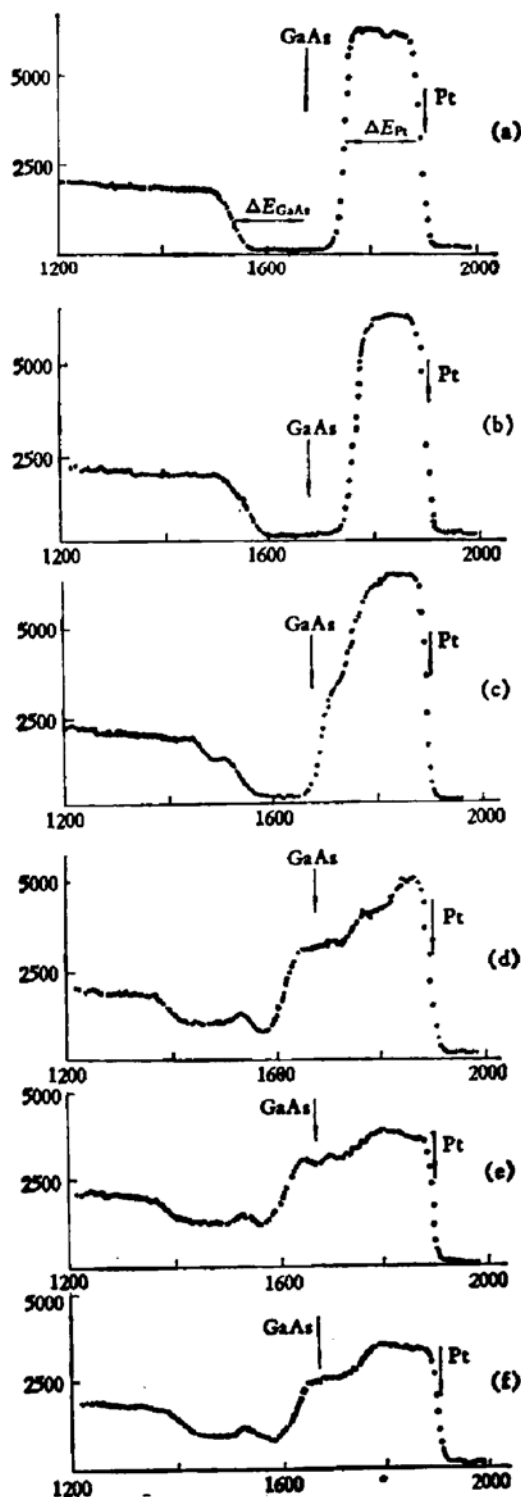


图 1 Pt/GaAs 在不同温度下退火 20 分钟后的背散射谱
(a) 未退火 (b) 250°C (c) 300°C (d) 350°C
(e) 400°C (f) 450°C

2(a) 中的 I、II 及 III 等三层。其中图 1(c) 表面层对应的 Pt 谱的谱高等于未退火的样品, 说明该层为未参加固相反应的 Pt 层。俄歇能谱在样品表面未测出 Ga 或 As 的信息也证实了这一点(见图 3(a))。而图 1(d) Pt 谱的谱高均低于未退火的样品, 这表明衬底原子已穿透 Pt 层扩散到样品表面。图 1(e) 及 1(f) 的 Pt 谱只有两个平台, 谱高也小于纯 Pt 谱, 说明在高于 400℃ 的退火条件下 GaAs 衬底表面只有两个合金层(图 2(b))。

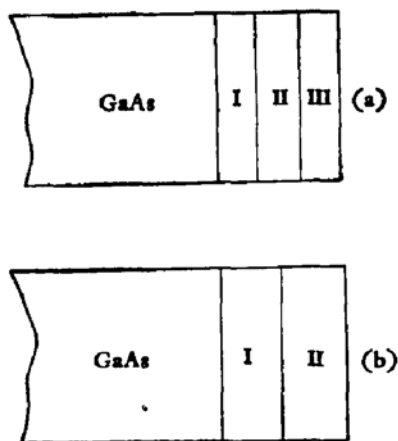


图 2 GaAs 表面合金层的示意图

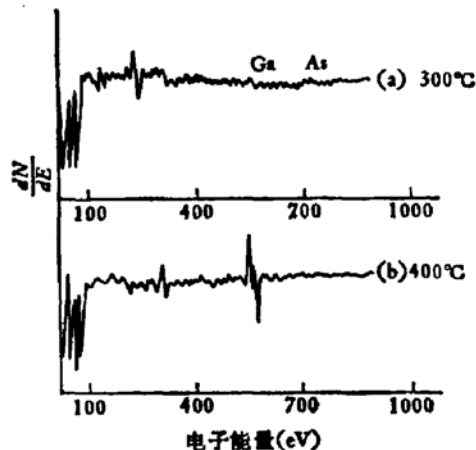


图 3 不同热处理温度下样品表面的俄歇电子能谱

三、能谱的分析

采用常规处理背散射能谱的方法计算组分时, 需要求出各层相应的 GaAs 谱的谱高 H_{GaAs}^{**} 与 Pt 谱的谱高 H_{Pt}^{**} 的比值^[4]。这就要求分解 GaAs 谱与 Pt 谱的重叠部分。用图解法解析重叠比较严重的谱十分困难, 且带有相当程度的主观性, 误差较大。我们用计算机算出纯 GaAs 及纯 Pt 的能谱 (也可以由实验测出), 并利用实验能谱部分重叠部分不

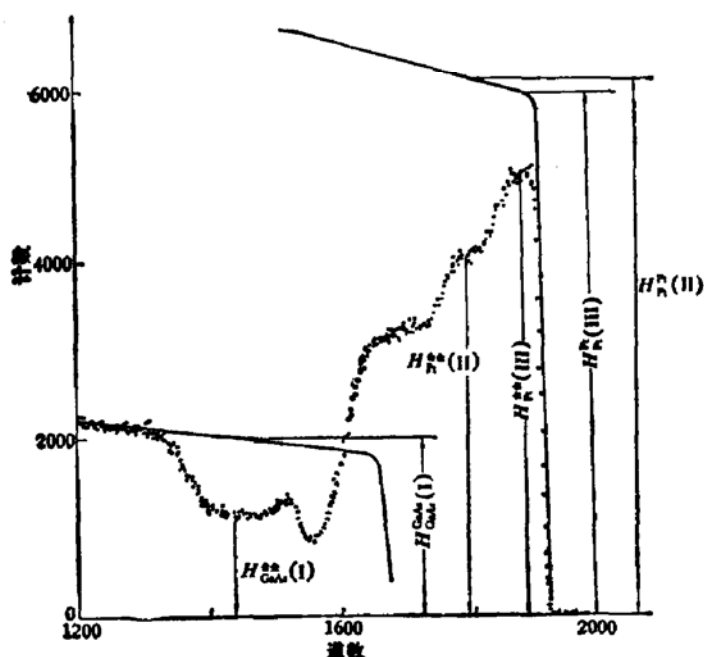


图 4 在 350℃ 下退火的 Pt/GaAs 背散射谱

重叠这一特点,将实验谱与之相比较来计算合金的组分.

现以在 350°C 退火的样品的背散射谱为例将此计算方法介绍如下. 图 4 中实线为按本实验条件计算的纯 Pt 谱及纯 GaAs 谱. 图中 H_I 、 H_{II} 及 H_{III} 分别对应图 2(a) 各层的谱高. 很明显,最靠近衬底的 I 层的 Pt 谱与表面 II、III 层的 GaAs 谱重叠.

假设 $(\text{GaAs})_x\text{Pt}_y$ 表示合金的组分, N_x 表示单位体积内 Ga 和 As 的原子数, y 为 Pt 的浓度. 对纯 Pt 谱,其谱高 $H_{Pt}^{\text{Pt}}(E)$ 为:

$$H_{Pt}^{\text{Pt}}(E) = Q\Omega\sigma_{Pt}(E) \frac{\delta E}{[\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{Pt}}} \quad (1)$$

其中 δE 为道宽, Q 是入射粒子的总数, Ω 是探测器探测背散射粒子的立体角, σ_{Pt} 是 Pt 的卢瑟福散射截面. $[\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{Pt}}$ 是背散射阻止截面因子.

合金谱中 Pt 的谱高 $H_{Pt}^{\text{Pt}}(E)$ 为:

$$H_{Pt}^{\text{Pt}}(E) = Q\Omega\sigma_{Pt}(E)N_y \frac{\delta E}{(N_x + N_y)[\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{Pt}}} \quad (2)$$

式中 $[\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{Pt}}$ 为粒子在合金中被 Pt 原子散射的阻止截面因子.

按照 Bragg 定律:

$$[\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{Pt}} = K_{Pt} \left(\frac{N_x}{N_x + N_y} \epsilon_{in}^{\text{GaAs}} + \frac{N_y}{N_x + N_y} \epsilon_{in}^{\text{Pt}} \right) + \frac{1}{|\cos\theta|} \left(\frac{N_x}{N_x + N_y} \epsilon_{out}^{\text{GaAs}} + \frac{N_y}{N_x + N_y} \epsilon_{out}^{\text{Pt}} \right) \quad (3)$$

式中 $\epsilon_{in}^{\text{GaAs}}$ 及 $\epsilon_{out}^{\text{GaAs}}$ 分别表示粒子在 GaAs 中在入射能量及出射能量下的阻止截面. $\epsilon_{in}^{\text{Pt}}$ 及 $\epsilon_{out}^{\text{Pt}}$ 分别表示粒子在 Pt 中在入射能量及出射能量下的阻止截面. θ 为散射角.

(3) 式可化为:

$$[\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{Pt}} = \frac{N_x}{N_x + N_y} [\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{GaAs}} + \frac{N_y}{N_x + N_y} [\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{Pt}} \quad (4)$$

将(4)式代入(2)式得:

$$H_{Pt}^{\text{Pt}}(E) = Q\Omega\sigma_{Pt}(E) \frac{\delta E}{\frac{N_x}{N_y} [\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{GaAs}} + [\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{Pt}}} \quad (5)$$

在同一实验条件下, Q 、 Ω 及 δE 相同. 于是由(1)及(5)可得出 GaAs 与 Pt 的组分比 $\frac{x}{y}$ 为:

$$\frac{x}{y} = \frac{N_x}{N_y} = \left(\frac{H_{Pt}^{\text{Pt}}(E)}{H_{Pt}^{\text{GaAs}}(E)} - 1 \right) \frac{[\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{Pt}}}{[\epsilon(E)]_{Pt}^{\text{GaAs}}} \quad (6)$$

同理可以从合金的 GaAs 谱与纯 GaAs 谱得到

$$\frac{y}{x} = \frac{N_y}{N_x} = \left(\frac{H_{GaAs}^{\text{GaAs}}(E)}{H_{GaAs}^{\text{Pt}}(E)} - 1 \right) \frac{[\epsilon(E)]_{GaAs}^{\text{GaAs}}}{[\epsilon(E)]_{GaAs}^{\text{Pt}}} \quad (7)$$

以上各式中的 H 是表示相同能量 E 所对应的谱高.

背散射谱所表示的能量是粒子从样品出射的能量,即图 5 中的 E_2 . 按照背散射的基

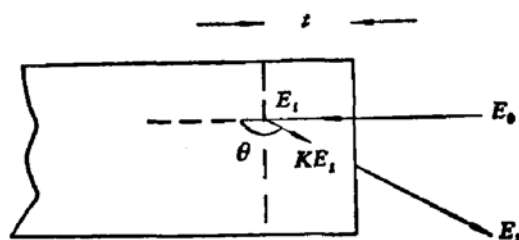


图5 样品表面的深度分析

本原理^[4], E_2 与入射到某一深度 z 时粒子的能量 E_1 的关系可表示为:

$$E_1 = E_0 - z \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \quad (8)$$

$$E_2 = KE_1 - \frac{z}{|\cos\theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \quad (9)$$

式中 $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{in}$ 及 $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{out}$ 分别表示粒子在入射路程及出射路程中单位长度的能量损失。 K 为背散射运动学因子。

由 (8) 和 (9) 式得到:

$$E = \frac{E_2 + \alpha E_0}{K + \alpha}$$

其中

$$\alpha = \frac{1}{|\cos\theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} / \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \quad (10)$$

对 2MeV He^+ 的入射粒子, 当分析层很薄时, 元素的阻止本领是能量的缓变化函数, 所以式 (10) 中 α 对合金的组分变化不灵敏。由表 1 可以看出, 合金的 Pt 含量由 100% 变到 10% 时, α 几乎不变。表 1 还列出了 2MeV He^+ 在不同组分的 Pt/GaAs 合金中, 当分析层的厚度 $\sim 7000 \text{ \AA}$ 时 E_2 与 E_1 的计算值。

表 1 在 $\sim 7000 \text{ \AA}$ 处 Pt/GaAs 合金中不同组分的 α 及 E_1 值

Pt 含量	α	$K + \alpha$	$E_2(\text{keV})$	$E_1(\text{keV})$
100%	1.28	2.20	917	1575
50%	1.27	2.20		1575
10%	1.24	2.17		1569

表中 α 值是采用平均能量近似计算的。

由表 1 可以看出, 对不同的合金, 尽管成分相差很大, 具有相同出射能量 (E_2) 的粒子, 其散射前的能量 (E_1) 几乎相同, 因此我们可以采用实验曲线的谱高与同一道上纯 Pt 或纯 GaAs 的谱高利用公式 (6) 及 (7) 计算出各层的组分比。如将 $H_{Pt}^{Pt(III)}$ 和 $H_{Pt}^{Ga(III)}$ 以及 $H_{Pt}^{Pt(II)}$ 和 $H_{Pt}^{Ga(II)}$ 代入 (6) 式可求出 III 层和 II 层的组分, 将 $H_{GaAs}^{Ga(I)}$ 和 $H_{GaAs}^{Pt(I)}$ 代入 (7) 式可求出 I 层的组分。

用这个方法得到组分的误差 $< 10\%$, 误差主要取决于谱高的统计误差和 $[s]$ 的误差。计算厚度时, 取 PtAs_2 及 PtGa 的密度为 $5.65 \times 10^{22} \text{ 原子/cm}^3$ 及 $6.758 \times 10^{22} \text{ 原子/cm}^3$ 。

四、实验结果和讨论

用上述能谱分析方法得到不同退火温度下 Pt/GaAs 界面合金的结构和形成过程如下:

当样品在 300℃ 下退火时, 表面 500 Å 仍为纯 Pt 层, 而里层的 500 Å Pt 层则与衬底反应形成两层不同组分的合金层. 紧接衬底的 I 层约 80 Å, 其组分 $\frac{y}{x} = 0.5$. 中间层 (II 层) 为 90% Pt 的富 Pt 区. 在此退火温度下, 参与固相反应的 GaAs 约 1000 Å. 当退火温度为 350℃ 时, I 层组分不变, 仍是 $\frac{y}{x} = 0.5$, 但厚度有所增加. II 层的组分变为 $\frac{y}{x} = 1$, 表面的纯 Pt 层变为 64% Pt 的富 Pt 层. 对在 400℃ 下处理的样品, I 层仍为 $\frac{y}{x} = 0.5$, 但厚度增加到 1100 Å. 这时组分为 $\frac{y}{x} = 1$ 的 II 层一直延伸到表面, 厚度增到 1200 Å, III 层完全消失. 这时参与反应的 GaAs 层厚约 1900 Å. 图 1(f) 与图 1(c) 大致相同, 说明 450℃ 下退火的效果与 400℃ 很相近. 图 6 为 450℃ 下退火的样品的俄歇能谱. 俄歇分析的结果也证实了两层不同组分的合金层的存在.

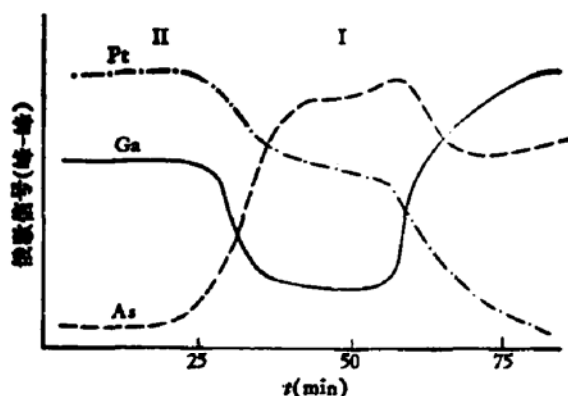


图 6 Pt/GaAs 在 450℃ 下退火后各层合金的组分与
溅射时间关系的剖面图

紧接衬底的 I 层, 其组分从 300℃ 退火温度开始, 组分始终为 $\frac{y}{x} = 0.5$, 由俄歇能谱可以看出 (图 6), 该层主要含 Pt 及 As, 所以是 PtAs_2 相^[5]. 至于 II 层, 退火温度自 350℃ 开始组分便是 $\frac{y}{x} = 1$, 俄歇能谱表明只有 Ga 迁移到表面 (图 3(b)), 所以主要是 GaPt 相. 图 6 也证实了这一点, 在 II 区 As 的含量极少.

Pt/GaAs 系的固相反应比较复杂, 在不同的加热条件下可能形成八个 Pt-Ga 相 (PtGa 和 3 个富 Pt 相, 4 个富 Ga 相) 和一个 Pt-As 相 (PtAs_2)^[6]. 反应产物不但依赖加热温度和加热时间, 而且随 Pt 层的厚度而明显改变. V. Kumar^[7] 在 300℃ 下长时间对 Pt 层厚为 500 Å 的 Pt/GaAs 系进行过在位的 X 光衍射分析, 观察到固相反应开始时产生 GaPt_3 及 PtAs_2 相, 随后出现 GaPt 相. 继续加热 Ga 进一步向表面扩散与 GaPt_3 作用使 GaPt 相增多直至最后全部 Pt 都参加反应与 Ga 及 As 形成 PtAs_2 及 GaPt 两平衡相. 这时尽管 Ga 及 As 原子的量可以认为是无限而 Pt 量是一定的, 也不会再产生任何富 Ga 或富 As 相. 如果 Pt 层 < 200 Å, 在加热过程中还要多出现一个 PtGa_2 相. 对 > 2000 Å Pt 层的 Pt/GaAs 系, 即使在 500℃ 下加热 2 小时, 也还有自由的 Pt 原子和 GaPt_3 相, 始终不能达到平衡状态. 在我们的实验中也观察到这种复杂的反应过程和反应产物而且合金是多层结构.

当退火温度为 300℃ 时, 由于 Ga 和 Pt 都是金属, Pt 和 Ga 远较 Pt 和 As 容易形成固溶体。在固相反应刚开始时, Ga 向 Pt 扩散, 与 500 Å 的里侧 Pt 形成 90% Pt 的富 Pt 合金层。与此同时, 里侧的 Pt 原子向衬底迁移, 与 Ga 移去后留下的 As 形成 PtAs₂ 层^[7,8]。由于 As 在 Pt 中的扩散率和溶解度很小, PtAs₂ 始终在靠近衬底的一层内, Kumar 用 X 光荧光和透射电子衍射也观察到同样的结果^[7]。退火温度升高到 350℃ 时, 更多的 Ga 原子向 Pt 层扩散, 使整个 Pt 层都参加反应。在 Ga 扩散的过程中, 一方面改变 Ga-Pt 层 (即 II 层) 的组分, 形成 GaPt 的平衡相, 同时与表面的 Pt 层反应产生 64% Pt 的富 Pt 层。但紧接 GaAs 衬底的 I 层仍为 PtAs₂, 只是厚度有所增加。退火温度升高, PtGa 层向表面延伸, 到 400℃ 时, GaPt 与 Pt 的固相反应基本终止, 介面处得到 PtAs₂ 及 PtGa 两平衡相的双层合金层, 完成以下反应:



这时参加反应的 GaAs 层为 1900 Å, 约为原 Pt 层厚度的二倍^[6], 得到的 PtGa 层及 PtAs₂ 层其厚度差不多相等, 分别为 1200 Å 及 1100 Å。样品的厚度比反应前减小 ~20%。温度继续升高到 450℃, 反应终止, 不再出现新相。

本工作由张砚华同志制备样品, 王维明同志作俄歇分析, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. M. Poate and T. C. Tisone, *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 391 (1974).
- [2] K. Nakamura, J. O. Olowolafe, S. S. Lau, M. A. Nicolet and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **47**, 1278 (1976).
- [3] C. Canali, S. U. Campisano, S. S. Lau and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **46**, 2831 (1975).
- [4] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, T. M. Buck, G. Amsell and F. Eisen, *Thin Solid Film*, **17**, 1 (1974).
- [5] D. J. Coleman, Jr. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 355 (1974).
- [6] S. Bhan and K. Schubert, *Z. Metallkunde*, **51**, 327 (1960).
- [7] V. Kumar, *J. Phys. Chem. Solid*, **535**, 36 (1975).
- [8] A. K. Sinha and J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 666 (1973).

Analysis of Pt/GaAs Contact Interface by BRS

Xie Baozhen, Liu Shijie

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica)

Zhang Jingping, Yin Shidian, Gu Quan and Dai Aiping

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The interface properties of Pt/GaAs have been investigated in the temperature range of 250—450℃ by using BRS and Auger spectroscopy. Samples were prepared by sputtering a Pt layer about 1000 Å onto an n-type GaAs substrate. It is shown that after annealing at 300℃ for 20 min., the solid state reaction takes place at the interface. The Ga diffuse into Pt and dissolves in it, forming a solid solution. The Ga dissolution releases As which is then combined with Pt of form PtAs₂ at the interface. The final equilibrium phases PtAs₂ and PtGa appear at annealing temperature higher than 400° C, then a steady state is reached.