



HAL
open science

Etude des interdiffusions en phase solide dans le contact Ni/AlAs

S. Députier, A. Guivarc'H, J. Caulet, A. Poudoulec, B. Guenais, M. Minier,
R. Guérin

► **To cite this version:**

S. Députier, A. Guivarc'H, J. Caulet, A. Poudoulec, B. Guenais, et al.. Etude des interdiffusions en phase solide dans le contact Ni/AlAs. *Journal de Physique III*, 1995, 5 (4), pp.373-388. 10.1051/jp3:1995133 . jpa-00249317

HAL Id: jpa-00249317

<https://hal.science/jpa-00249317>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
68.00 — 68.22

Etude des interdiffusions en phase solide dans le contact Ni/AlAs

S. Députier^(1,2), A. Guivarc'h^(1,*), J. Caulet⁽¹⁾, A. Poudoulec⁽¹⁾, B. Guenais⁽¹⁾, M. Minier⁽¹⁾ et R. Guérin⁽²⁾

⁽¹⁾ FRANCE TELECOM, Centre National d'Etudes des Télécommunications, BP. 40, 22301 Lannion Cedex, France

⁽²⁾ Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, UA CNRS 1495, Université de Rennes I, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

(Reçu le 27 septembre 1994, révisé le 13 décembre 1994, accepté le 22 décembre 1994)

Résumé. — Les interdiffusions en phase solide entre une couche mince de nickel déposée dans des conditions d'ultra-vide et des couches épaisses d'AlAs épitaxiées sur des substrats de GaAs orientés (001) et (111) ont été étudiées après des traitements thermiques d'une heure, sous balayage de gaz neutres, entre 200 et 600 °C. L'utilisation de techniques complémentaires d'analyse (RBS, diffraction X, MET) a permis de mettre en évidence, en fonction de la température de recuit, plusieurs étapes successives d'interaction. Ces étapes correspondent soit à des phases ternaires, mises en évidence lors de la détermination expérimentale du diagramme Ni-Al-As et notées A, B, D par analogie avec celles du diagramme Ni-Ga-As, soit à des mélanges de phases constituées de binaires et/ou de ternaires, toutes ces phases étant plus ou moins fortement texturées sur le substrat. En fait, la nature des phases en présence dépend de l'orientation du substrat, la cinétique de réaction apparaissant plus lente pour l'interaction Ni/AlAs(111) que pour celle Ni/AlAs(001). Sur AlAs(001), les étapes successives sont observées : tout d'abord, un mélange constitué de la phase ternaire B + NiAl puis un autre mélange : phase ternaire A + NiAl + NiAs et en fin d'interaction les deux binaires : NiAl + NiAs. Sur AlAs(111), seules deux étapes sont mises en évidence, la première correspond à la phase ternaire D, la seconde, en fin d'interaction, est constituée du mélange : phase ternaire B + NiAl + NiAs. On remarque dans ce cas que le recuit à 600 °C n'est pas suffisant pour atteindre le mélange des binaires NiAl et NiAs qui, selon le diagramme ternaire, est le stade ultime de l'interaction Ni/AlAs. L'analyse comparée des interdiffusions Ni/AlAs et Ni/GaAs montre que NiAl est le composé "clé" autour duquel pivote l'interaction Ni/AlAs alors que ce rôle était joué par NiAs lors des interdiffusions Ni/GaAs. Thermiquement stable et fortement texturé sur AlAs, le binaire NiAl apparaît comme un candidat prometteur pour la réalisation d'hétérostructures épitaxiées NiAl/AlAs/GaAs.

Abstract. — Solid-state interdiffusions between a thin film of nickel deposited under vacuum conditions and a thick layer of epitaxial AlAs on GaAs (001) and (111) substrates were investigated in the temperature range 200-600 °C. Complementary analytical methods (RBS, X-ray diffraction, TEM) allow us to point out, according to annealing temperatures, successive steps of the interaction. These steps correspond either to ternary phases which were evidenced by the

(*) Nouvelle adresse : Laboratoire de Spectroscopie du Solide, UA CNRS 1202, Université de Rennes I, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

experimental determination of the Ni-Al-As phase diagram and labelled as A, B and D phases by comparison with the isostructural ternary phases in the Ni-Ga-As diagram or to mixture of ternaries and binaries, more or less strongly textured on the substrate. In fact, the nature of the observed phases is strongly depending on the AlAs substrate orientation, the kinetic of the reaction occurring being slower on AlAs(111) than on AlAs(001). On AlAs(001), a ternary B-phase + NiAl mixture is firstly observed, followed by a second mixture constituted of the ternary A-phase + NiAl and NiAs binaries, and finally, at the end of the interaction, the two binaries NiAl + NiAs appear. On AlAs(111), only two steps of interaction have been found; first of all, the ternary D-phase is obtained, before leading, at the end of the interaction, to the ternary B-phase + NiAl + NiAs mixture. In that case, the 600 °C annealing is not sufficient to reach the mixture of the binaries NiAl + NiAs which, according to the ternary phase diagram, is the final stage of the Ni/AlAs interaction. The comparative study of the Ni/AlAs and Ni/GaAs interdiffusions shows that the binary NiAl is the "key" compound around which the Ni/AlAs interaction progresses when NiAs is the one of the Ni/GaAs interaction. The binary NiAl which is thermally stable and strongly textured on AlAs appears as an interesting candidate to prepare epitaxial NiAl/AlAs/GaAs heterostructures.

1. Introduction

Un des critères limitatifs dans la technologie des dispositifs à base de semiconducteurs III-V (SC III-V) est la métallisation des contacts et en particulier la fabrication reproductible de contacts électriques stables, uniformes et épitaxiés. En général, un tel contact peut être obtenu par interdiffusion en phase solide d'un film de métal (M) avec le substrat III-V, tel GaAs ou AlAs, mais les interactions résultantes vont présenter un caractère nettement plus complexe que dans le cas d'un métal réagissant avec un semiconducteur élémentaire comme le silicium; en effet, la présence d'un semi-conducteur composé induit la possibilité de formation de phases ternaires.

Notre étude a porté sur les interdiffusions en phase solide dans le contact Ni/AlAs en prenant appui sur le diagramme ternaire Ni-Al-As déterminé expérimentalement et qui a fait récemment l'objet d'une publication séparée [1]. Cette recherche sur le contact Ni/AlAs fait suite aux travaux similaires que nous avons développés précédemment sur le contact Ni/GaAs [2]; elle nous est apparue attractive pour plusieurs raisons essentielles : tout d'abord, essayer de comprendre le rôle joué par le nickel lorsqu'il est introduit dans les contacts ohmiques Au-Ge sur $n\text{-Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ [3, 4], d'autre part, connaître l'effet sur les mécanismes réactionnels de la substitution d'un élément III (Ga) par un autre élément III (Al), par comparaison des interdiffusions en phase solide Ni/GaAs et Ni/AlAs, enfin, envisager de réaliser des hétérostructures (NiAl et/ou Ni_2Al_3) sur (AlAs ou GaAs) plus stables qu'avec leurs isomorphes structuraux NiGa et Ni_2Ga_3 en raison des températures de fusion plus élevées des binaires contenant de l'aluminium [5].

2. Méthodes expérimentales

La préparation des échantillons sous forme de couches minces se fait *in-situ* dans un bâti d'épitaxie par jets moléculaires MBE 2300 RIBER. Les substrats sont des plaquettes de GaAs(001) $\pm 15'$ ou de GaAs(111) $\pm 15'$ sur lesquelles sont successivement épitaxiées une couche tampon de GaAs de 5000 Å d'épaisseur puis une couche d'AlAs de 4000 Å d'épaisseur. Le choix de l'épaisseur d'AlAs a pour but de faciliter l'interprétation ultérieure des caractérisations par fais-

ceaux d'ions; cependant, sur GaAs (111), les conditions de croissance n'étant pas optimisées, l'épaisseur de AlAs a été limitée à 2000 Å.

La température des substrats T_s est ensuite abaissée à $T_s = 70$ et 250 °C dans le cas de AlAs(001) et à $T_s = 250$ °C dans celui de AlAs(111), puis les dépôts d'un film mince de nickel de 700 Å d'épaisseur sont réalisés *in-situ* à l'aide d'une cellule munie d'un creuset en alumine.

Les structures Ni/AlAs/GaAs ainsi réalisées subissent ensuite *ex-situ* des traitements thermiques dans un four à tube de quartz sous balayage d'azote hydrogéné (80 % N_2 - 10 % H_2) pendant une heure, dans une gamme de température de 200 à 600 °C. Les échantillons ainsi obtenus sont caractérisés par plusieurs techniques complémentaires d'analyse : la rétrodiffusion d'ions He^+ d'énergie incidente de 2 MeV (Rutherford Backscattering spectroscopy ou RBS), la diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante (chambre photographique de type Debye-Scherrer) et à l'aide d'un goniomètre à poudre horizontal $\theta - 2\theta$ Rigaku CN215D5 et enfin, la microscopie électronique en transmission (MET).

3. Résultats expérimentaux

3.1. RAPPEL SUR LE DIAGRAMME TERNAIRE Ni-AlAs. — Pour comprendre et décrire les interdiffusions en phase solide dans les contacts M/SC III-V [2, 6–8], la détermination expérimentale des diagrammes ternaires (M-élément III-élément V) correspondants s'est avérée une étape préalable nécessaire [7–10].

Le diagramme ternaire Ni-Al-As a fait l'objet d'une étude détaillée [1, 7]. La portion solidus de ce diagramme (Fig. 8), déterminée expérimentalement à 800 °C, servira à l'identification des phases formées et à la détermination des diverses étapes d'interdiffusion dans le contact Ni/AlAs (Sect. 4).

Le diagramme a montré l'existence de trois phases ternaires originales, notées A, B et D par analogie avec les phases isostructurales du diagramme Ni-Ga-As [9], et d'une solution solide pseudo-binaire $NiAs_{1-x}Al_x$ pour $0 \leq x \leq 0,3$, que nous noterons ultérieurement pour simplification phase NiAs. Toutes ces phases sont de symétrie hexagonale et présentent des structures de type NiAs soit ordonnées soit désordonnées. Rappelons enfin que le diagramme ternaire est essentiel pour la compréhension des mécanismes d'interdiffusions entre une couche mince d'un métal M et un substrat de semiconducteur composé. En effet, tant que le système peut être considéré comme clos, la composition atomique moyenne des couches, résultant des interactions en phase solide, correspond dans le cas d'un contact M/AlAs à une formulation M_xAlAs qui se situe toujours sur la ligne de composition joignant le métal M au semi-conducteur AlAs. Dans le système Ni-Al-As, la phase D est l'unique phase ternaire susceptible d'apparaître seule puisqu'elle contient dans son domaine d'homogénéité la composition $Ni_{3,5}AlAs$. Par contre, pour x différent de 3,5 la composition atomique moyenne Ni_xAlAs de la couche d'interaction correspondra obligatoirement à des mélanges de phases binaires et/ou ternaires.

3.2. INTERDIFFUSIONS DANS LE CONTACT Ni/AlAs(001). — Les structures Ni/AlAs(001) déposées à $T_s = 70$ °C et 250 °C ont fait l'objet d'une analyse RBS détaillée, permettant notamment de déterminer la composition atomique moyenne des couches d'interaction. Les spectres caractéristiques avant et après interaction sont présentés sur la figure 1.

Après dépôt à $T_s = 70$ °C, aucune interaction visible du nickel avec AlAs n'est observée (Fig. 1a); il est nécessaire de recuire l'échantillon à 450 °C pour qu'il y ait interaction, le stade ultime de celle-ci étant observé après recuit à 600 °C (Tab. I). Par contre, lorsque $T_s = 250$ °C, le dépôt est réactif et le nickel interagit immédiatement avec la couche d'AlAs (Fig. 1b). Les recuits de cet échantillon à 400, 450 puis 600 °C, font apparaître une consommation supplémentaire d'AlAs qui se traduit en outre sur les spectres par une augmentation de la largeur (ΔE_{Ni}) de

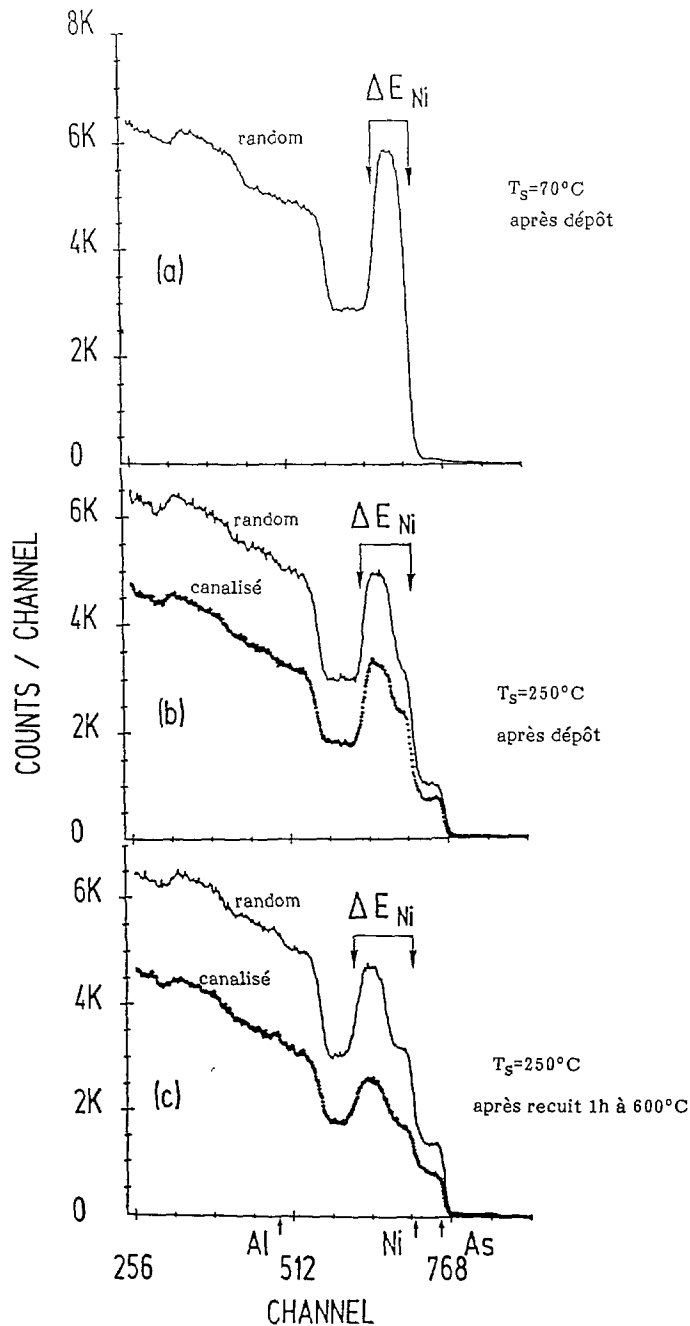


Fig. 1. — Spectres de rétrodiffusion d'ions He^+ d'énergie incidente 2 MeV obtenus sur l'échantillon Ni/AlAs(001) en direction aléatoire (trait fin) et en direction de canalisation (001) (trait gras) (a) après dépôt à $T_s = 70^\circ\text{C}$, (b) après dépôt à $T_s = 250^\circ\text{C}$ et (c) recuit une heure à 600°C .

[2 MeV He^+ RBS spectra obtained in random direction (fine line) and (001) aligned direction (heavy line) from Ni/AlAs(001): (a) as deposited at $T_s = 70^\circ\text{C}$, (b) as deposited at $T_s = 250^\circ\text{C}$ and (c) after annealing for 1 hour at 600°C .]

Tableau I. — Résultats des interdiffusions en phase solide du système Ni/AlAs/GaAs(001).
 [Results of solid state interdiffusions of the Ni/AlAs/GaAs(001) system.]

| Température de dépôt | Températures de recuit (1 heure) | Diffraction X Phases observées | RBS | | Étapes de réaction |
|---------------------------|----------------------------------|--|--|---------------|--------------------|
| | | | valeurs de x (Ni _x AlAs) | χ_{\min} | |
| $T_s = 70^\circ\text{C}$ | non recuit | Ni | - | 1 | I |
| | 250 °C | Ni | - | 1 | I |
| | 300 °C | Ni | - | 1 | I |
| | 450 °C | NiAl + phase A + NiAs ($\alpha = 3^\circ$) ($\alpha = 5,6^\circ$) | 2,5 | 0,85 | III |
| | 600 °C | NiAl + NiAs (anneaux) | 1,9 | 0,65 | IV |
| $T_s = 250^\circ\text{C}$ | non recuit | NiAl + phase B ($\alpha = 3,5^\circ$) | 2,8 | 0,75 | II |
| | 350 °C | NiAl + phase B ($\alpha = 3^\circ$) | 2,8 | 0,75 | II |
| | 400 °C | NiAl + phase A + NiAs ($\alpha = 3^\circ$) ($\alpha = 6,1^\circ$) | 2,5 | 0,80 | III |
| | 450 °C | NiAl + NiAs ($\alpha = 6,1^\circ$) | 2,1 | 0,70 | IV |
| | 600 °C | NiAl + NiAs (anneaux) | 1,9 | 0,55 | IV |

la contribution du nickel (Fig. 1c). Pour tous ces échantillons, quelle que soit la température de dépôt, la RBS montre que la composition atomique moyenne des couches après interaction, de formulation atomique Ni_xAlAs, est constante sur toute l'épaisseur. Les valeurs de x , données dans le tableau I, peuvent être associées à des étapes successives d'interaction. Pour $T_s = 250^\circ\text{C}$, ces étapes correspondent à des valeurs successives de $x : 2,8 ; 2,5$ et $1,9 \leq x \leq 2,1$. Pour $T_s = 70^\circ\text{C}$, on passe directement après recuit à 450°C à l'étape $x = 2,5$ puis après recuit à 600°C à celle $x = 1,9$.

Des études en direction de canalisation ont été également effectuées. Quand le faisceau d'ions He⁺ incident est aligné avec l'axe (001) de AlAs, il apparaît une diminution de la hauteur du pic du nickel pour les couches d'interaction (Fig. 1b-c). Les valeurs du rapport (χ_{\min}) entre le rendement de la rétrodiffusion en position alignée - ici direction de canalisation (001) - et en position aléatoire obtenues sont relativement élevées ($0,55 \leq \chi_{\min} \leq 0,85$ (Tab. I)) ; elles indiquent que nous sommes en présence de couches minces "épitaxiées" ou très fortement texturées sur le substrat, mais de qualité cristalline médiocre (le χ_{\min} d'un cristal parfait de GaAs est de $\sim 0,03$). Il est important de noter que la valeur minimale de χ_{\min} est toujours

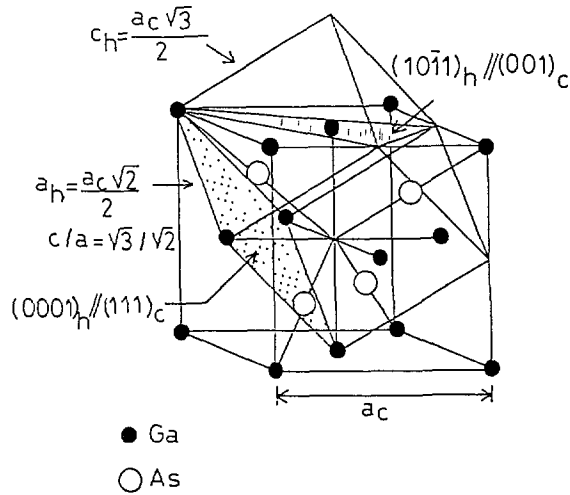


Fig. 2. — Schéma de transformation d'une maille cubique faces centrées type zinc-blende en une maille hexagonale de rapport idéal $c/a = \sqrt{3}/\sqrt{2}$.
 [Transformation scheme of cubic unit cell of zinc blende-type structure in an hexagonal structure with ideal $c/a = \sqrt{3}/\sqrt{2}$ ratio.]

obtenue pour une température maximale du recuit (600 °C) : 0,65 pour le dépôt à $T_s = 70$ °C et 0,55 pour celui à $T_s = 250$ °C. Ces valeurs de χ_{\min} pour les interdiffusions Ni/AlAs sont du même ordre de grandeur que celles observées lors de l'étude des interdiffusions Ni/GaAs [2].

Des études de diffraction X en couplage $\theta - 2\theta$ et en incidence rasante ont été également menées sur ces échantillons. Rappelons préalablement qu'une maille cubique faces centrées telle la structure blende (GaAs, AlAs) peut être décrite dans une maille hexagonale de rapport $c/a = \sqrt{3}/\sqrt{2}$ (Fig. 2), avec les plans $(10\bar{1}1)_h$ et $(0001)_h$ de la maille hexagonale rigoureusement parallèles respectivement avec ceux $(001)_c$ et $(111)_c$ de la maille cubique, ce qui se traduit par les relations cristallographiques : $\langle 0001 \rangle_h \parallel \langle 111 \rangle_c$ et $\langle 10\bar{1}1 \rangle_h \parallel \langle 001 \rangle_c$ [11-15] ; dans ce cas idéal, sur un substrat orienté $(001)_c$, seules les réflexions $h0\bar{h}l$ pour une maille hexagonale seront détectées d'un point de vue diffraction X. Par contre pour toute autre maille hexagonale présentant un rapport c/a légèrement différent de $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ (on parle alors de maille hexagonale pseudo-cubique), la règle précédente n'est plus rigoureusement respectée. En théorie, les composés hexagonaux pseudo-cubiques auront tendance à s'orienter de façon à ce que $\langle 0001 \rangle_h \parallel \langle 111 \rangle_c$ (Fig. 3a); mais dans ce cas, le plan $(10\bar{1}1)_h$ de ces phases n'est plus rigoureusement parallèle à celui $(001)_c$ et ces deux plans vont former entre eux un angle α que l'on pourra mesurer par DRX, angle d'autant plus grand que le rapport c/a va différer de $\sqrt{3}/\sqrt{2}$. En réalité, la relation $\langle 0001 \rangle_h \parallel \langle 111 \rangle_c$ n'est pas non plus parfaitement respectée; dès lors, l'angle α mesuré est donc toujours supérieur à sa valeur calculée (Fig. 4) d'autant plus qu'il y a très souvent perte de cohérence du composé avec le substrat. En DRX, l'identification des différentes phases formées sur un substrat $(001)_c$ se fait alors à l'aide de la position des réflexions $h0\bar{h}l$ et de la mesure de cet angle α .

Dans le système Ni-Al-As étudié ici, les phases ternaires A, B et D et la phase pseudo-binaire NiAs sont des phases hexagonales pseudo-cubiques puisque de rapport c/a compris entre 1,265 (phase D) et 1,38 (NiAs). Lors des études des interdiffusions en phase solide Ni/AlAs(001), ces phases tendent à s'orienter selon les directions $[0001]_h \parallel [111]_{\text{AlAs}}$. Par DRX, la position des

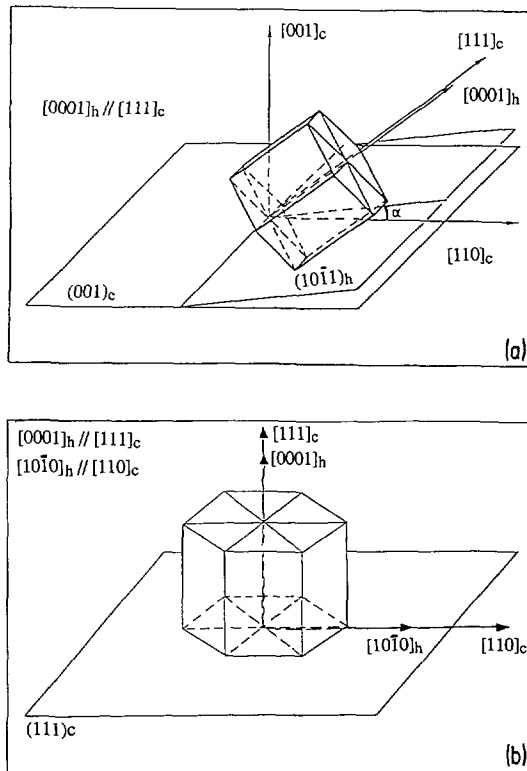


Fig. 3. — Relation d'orientation : $[10\bar{1}0](0001)_{\text{hexagonale}} \parallel [110](111)_{\text{cubique}}$ d'une phase hexagonale pseudo-cubique avec un substrat cubique tel AlAs orienté (a) selon (001) et (b) selon (111).
 [Relationships: $[10\bar{1}0](0001)_{\text{hexagonal}} \parallel [110](111)_{\text{cubic}}$ between an hexagonal pseudocubic phase and a cubic substrate oriented: (a) on a (001) surface and (b) on a (111) surface.]

réflexions $10\bar{1}1$ et $20\bar{2}2$ et la mesure de l'angle α vont donc permettre d'identifier les différents composés.

Les diagrammes de diffraction X en incidence rasante présentés sur la figure 5 correspondent au système Ni/AlAs(001) à $T_s = 250$ °C après dépôt (Fig. 5a), puis recuit à 400 °C (Fig. 5b) et 450 °C (Fig. 5c). Une tache de diffraction correspondant à la réflexion 001 du binaire NiAl, de symétrie cubique, est observée sur les trois diagrammes. Plusieurs réflexions apparaissent en outre dédoublées de façon symétrique par rapport au plan équatorial : ceci est dû à l'angle α que forment les plans $(10\bar{1}1)$ des diverses phases hexagonales pseudo-cubiques avec le plan (001) du substrat AlAs : phase B (échantillon non recuit), phase A (recuit à 400 °C), phase NiAs (recuit à 450 °C), observées en présence de NiAl. A partir de la mesure de la distance séparant ces deux taches de diffraction, on peut déterminer la valeur de l'angle α séparant le plan $(10\bar{1}1)$ des phases hexagonales et le plan (001) du substrat (Fig. 4). Les phases binaires et/ou ternaires observées et la valeur de leur angle α , lors des divers traitements thermiques, sont répertoriées dans le tableau I. A la température du substrat $T_s = 70$ °C, l'étude DRX montre que le nickel ne réagit avec AlAs qu'au delà d'un recuit à 450 °C pour donner le mélange : phase A ($\alpha = 3^\circ$) + NiAs ($\alpha = 5,6^\circ$) + NiAl. Quelle que soit la température de dépôt $T_s = 250^\circ$ ou 70 °C, les recuits à 600 °C correspondent toujours à un mélange des binaires NiAl et NiAs

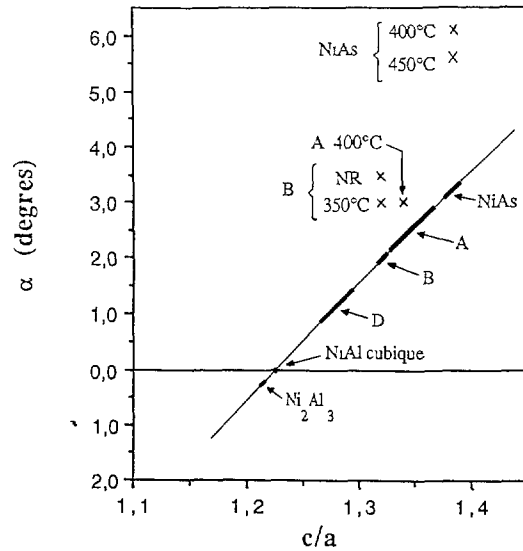


Fig. 4. — Valeur de l'angle α formé entre le plan (001) du substrat AlAs et le plan (10 $\bar{1}$ 1) des phases hexagonales pseudo-cubiques du système Ni-Al-As, en fonction du rapport c/a de ces phases, lorsque [10 $\bar{1}$ 0](0001)_{hex} \parallel [110](111)_{cubique}. (—) : courbe déduite des valeurs calculées ; (traits gras) : domaines de solutions solides des divers composés ; (x) points expérimentaux.

[α angular mismatch values between the (001) plane of the AlAs substrate and the (10 $\bar{1}$ 1) plane of the hexagonal pseudo-cubic phases of Ni-Al-As system as a function of the c/a ratio of these phases, when [10 $\bar{1}$ 0](0001)_{hexagonal} \parallel [110](111)_{cubic}. (—) : calculated curve; (heavy lines): ranges of the solid solutions of the various compounds; (x) experimental values.]

(étape finale de l'interaction). Toutefois, une perte de cohérence des grains de NiAs avec le substrat est observée (présence d'anneaux en incidence rasante). Des mesures très précises par diffraction X au goniomètre à poudre $\theta/2\theta$ sur ces mêmes échantillons, tenant compte des textures particulières des phases hexagonales, confirment les résultats obtenus par diffraction X en incidence rasante, tant au niveau de l'identification des phases qu'à celui de la mesure des angles α .

L'analyse du tableau I montre que l'interaction du nickel sur AlAs(001) en fonction de la température de recuit conduit en fait aux quatre étapes numérotées : I (pas d'interaction), II (mélange NiAl + phase B), III (mélange NiAl + phase A + phase NiAs) et IV (NiAl + phase NiAs).

3.3. INTERDIFFUSIONS DANS LE CONTACT Ni/AlAs(111). — Sur cet échantillon n'ont été effectuées que des études détaillées par diffraction X sur goniomètre à poudre $\theta/2\theta$, la technique en incidence rasante pour le substrat orienté (111) donnant des résultats beaucoup moins significatifs. De plus, l'épaisseur plus faible de la couche d'AlAs (2000 Å) et la superposition des diverses contributions sur les spectres RBS rendent la détermination de la composition atomique moyenne plus imprécise.

Lorsque les phases hexagonales épitaxiées sur AlAs(111) sont positionnées de telle sorte que leur direction [0001] est parallèle à celle [111] du substrat (Fig. 3b), seules les réflexions 000 l sont détectées par DRX. La position des réflexions 0002 et 0004 ainsi que leur intensité relative permet donc l'identification des phases; les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau II.

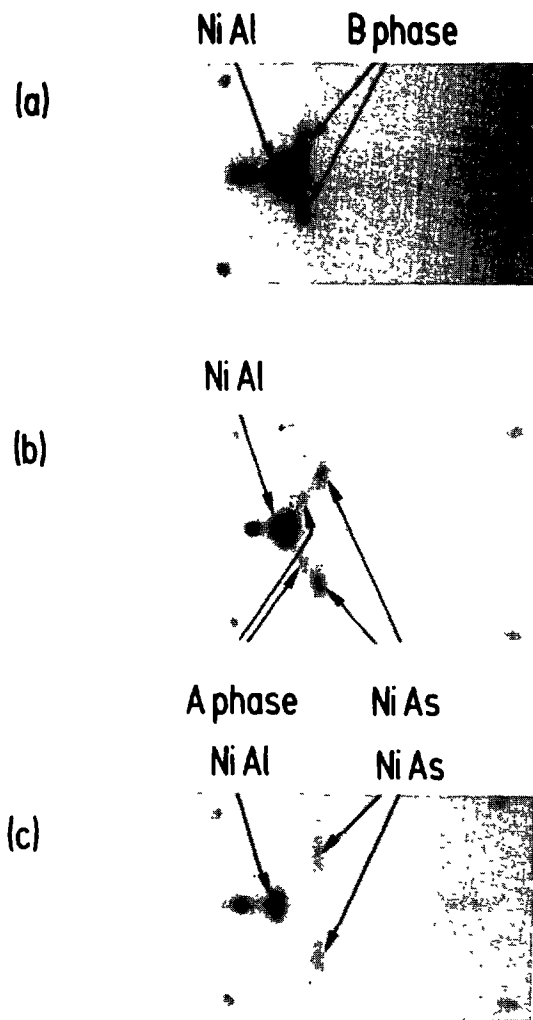


Fig. 5. — Diagrammes de diffraction X en incidence rasante (angle de 15°) du système Ni/AlAs (001) : (a) après dépôt à $T_s = 250^\circ\text{C}$, (b) après recuit une heure à 400°C et (c) à 450°C .

[X-ray diffraction patterns of Ni/AlAs(001) structure obtained at a glancing angle of 15° in a Debye-Scherrer type camera: (a) as deposited at $T_s = 250^\circ\text{C}$, (b) after annealing for 1 hour at 400°C and (c) at 450°C .]

Le nickel interagit avec le substrat de AlAs dès le dépôt à $T_s = 250^\circ\text{C}$ pour donner la phase ternaire D, phase toujours observée lors des recuits *ex-situ* jusqu'à $\sim 450^\circ\text{C}$. A partir de cette température et jusqu'à 600°C , un mélange de phases apparaît qui correspond selon l'étude DRX à la présence des deux seuls binaires NiAl et NiAs (Fig. 6). Cependant l'étude en microscopie électronique à transmission a mis en évidence sur ces échantillons la présence d'une troisième phase répertoriée comme étant la phase ternaire B, comme le montre le diagramme de diffraction électronique de l'échantillon recuit à 450°C (Fig. 7) [15]. Sur ce diagramme, qui correspond à une coupe [0001] en symétrie hexagonale, apparaissent des taches de diffraction délimitant deux hexagones et des anneaux supplémentaires : un de ces hexagones est associé

Tableau II. — Résultats des interdiffusions en phase solide du système Ni/AlAs/GaAs(111).
 [Results of solid state interdiffusions of the Ni/AlAs/GaAs(111) system.]

| Température de dépôt | Température de recuit (1 heure) | Diffraction X ($\theta/2\theta$) Phases observées | RBS valeurs de x (Ni _x AlAs) | Etapas de réaction |
|---------------------------|---------------------------------|--|---|--------------------|
| $T_s = 250^\circ\text{C}$ | non recuit | phase D | $3,4 \pm 0,2$ | II' |
| | 350 °C | phase D | $3,4 \pm 0,2$ | II' |
| | 450 °C | NiAl + phase B* + NiAs | } $\sim 2,5 \pm 0,3$ | III' |
| | 500 °C | NiAl + phase B* + NiAs | | |
| | 600 °C | NiAl + phase B* + NiAs | | |

*Observée seulement en MET

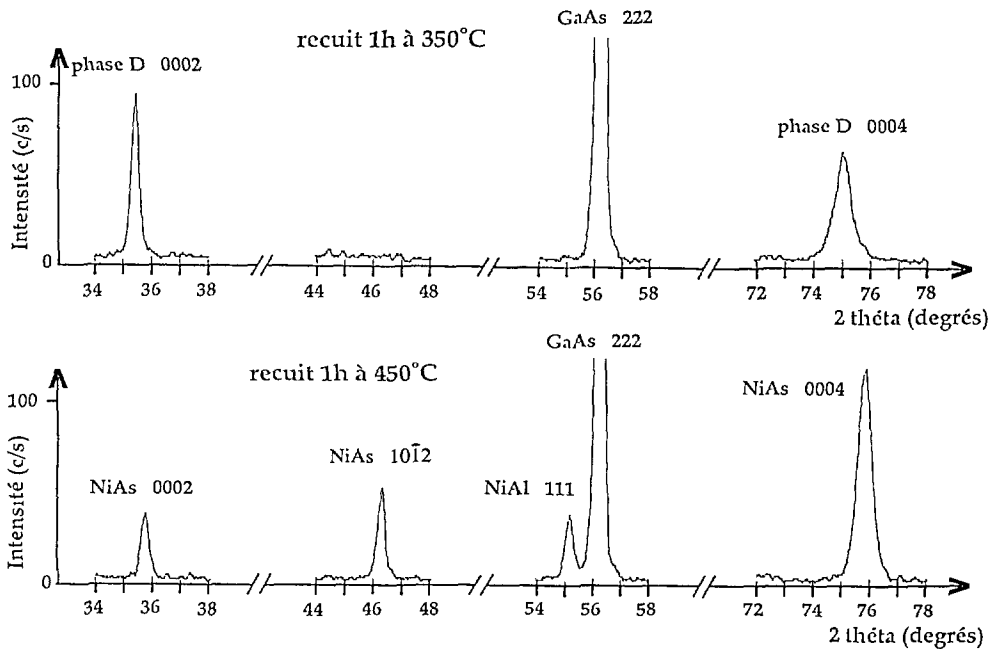


Fig. 6. — Diagrammes de diffraction X en couplage $\theta/2\theta$ sur l'échantillon Ni/AlAs(111) à $T_s = 250^\circ\text{C}$ (a) après recuit une heure à 350°C et (b) recuit une heure à 450°C .

[X-ray diffraction patterns of Ni/AlAs(111) structure at $T_s = 250^\circ\text{C}$ obtained by using a $(\theta/2\theta)$ powder diffraction goniometer (a) after annealing for 1 hour at 350°C and (b) at 450°C .]

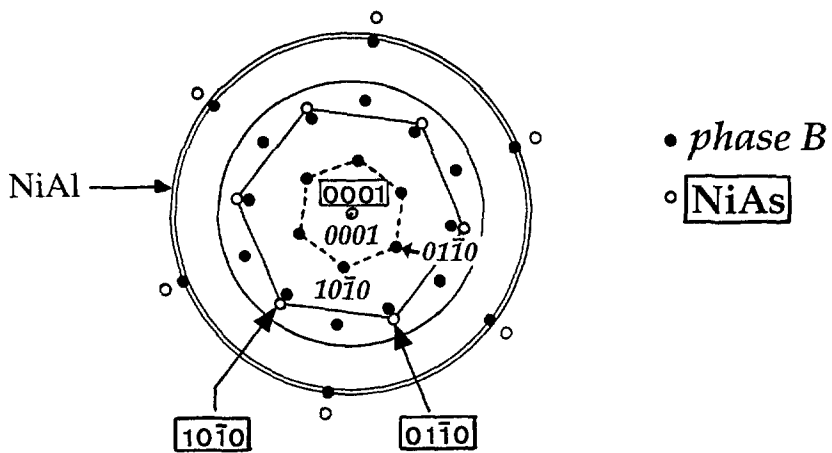


Fig. 7. — Diagramme de diffraction électronique dans le plan (001) des grains de l'échantillon Ni/AlAs (111) à $T_s = 250$ °C recuit une heure à 450 °C et son interprétation.

[Transmission electron diffraction pattern from the grains of Ni/AlAs(111) at $T_s = 250$ °C after annealing for 1 hour at 450 °C and its interpretation.]

à la phase ternaire B ($a\sqrt{3}$, 3c) [1], surstructure de NiAs, alors que le second correspond au binaire NiAs. Les anneaux supplémentaires peuvent être attribués au composé cubique NiAl ($d_{(100)} = 0,288$ nm et $d_{(110)} = 0,204$ nm) sous forme polycristalline. Toutefois, un anneau quasi continu est également observé, dû au fait que certains grains de NiAs ($d_{(10\bar{1}1)} = 0,2659$ nm) ont perdu leur cohérence avec le substrat AlAs. Cette perte de cohérence est confirmée par DRX (Fig. 6), où le pic qui apparaît après un recuit à 450 °C pour un angle de diffraction $2\theta = 46,26^\circ$ correspond à la réflexion $10\bar{1}2$ de NiAs.

La MET confirme donc, de façon incontestable, l'existence de la phase ternaire B préalablement mise en évidence sous forme massive lors de la détermination expérimentale du diagramme ternaire Ni-Al-As [1, 7]. Cette phase ternaire a été détectée seulement par MET, probablement du fait de sa présence en relativement faible quantité dans la couche d'interaction.

Contrairement aux quatre étapes observées lors de l'interaction Ni/AlAs(001), seules deux étapes notées II' (phase D) et III' (NiAl + phase B + NiAs) ont été mises en évidence lors de l'interaction Ni/AlAs(111) (Tab. II).

4. Discussion

La connaissance détaillée du diagramme ternaire expérimental (nature des phases, domaine de composition et symétrie cristalline) apparaît indispensable pour l'identification univoque des phases obtenues par interdiffusions en phase solide dans les contacts métal/SC III-V, comme nous venons de le montrer dans le cas de la phase ternaire B.

En effet, les réactions à l'interface dans les contacts Ni/SC III-V conduisent dans la plupart des cas à des mélanges de phases de symétrie hexagonale dont l'identification précise peut être délicate. L'analyse RBS donne la composition atomique moyenne de la couche réactive sans fournir d'information quant à la nature des phases formées et leur nombre. De plus, comme les phases hexagonales tendent à s'orienter toutes sur le substrat selon $\langle 0001 \rangle_{\text{hex}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{AlAs}}$ et $\langle 10\bar{1}1 \rangle_{\text{hex}} \parallel \langle 001 \rangle_{\text{AlAs}}$, seules les réflexions $000l$ sur AlAs(111) et $h0\bar{h}l$ sur AlAs(001) peuvent être détectées par diffraction X. Aussi, malgré l'excellente résolution angulaire des appareillages DRX utilisés, les larges domaines d'homogénéité de certaines phases ternaires et/ou binaires peuvent induire la superposition de pics de diffraction et de ce fait masquer la présence d'autres phases. Les phases ternaires surstructurées sont par contre identifiées sans ambiguïté en MET, même lorsqu'elles existent en très faible quantité, grâce à l'observation de taches supplémentaires de diffraction résultant de la mise en ordre structurale.

La connaissance détaillée du diagramme ternaire expérimental Ni-Al-As nous a donc permis d'interpréter la séquence de formation des produits de réaction obtenus par interdiffusion d'une couche mince de nickel avec le substrat AlAs.

Les différentes étapes des interactions Ni/AlAs(001) et (111) pour des dépôts à $T_s = 70$ et 250 °C, schématisées sur la figure 8 sont résumées dans le tableau III.

Dans le cas des dépôts réalisés à $T_s = 250$ °C, pour les mêmes conditions de température et de durée de recuit, il n'y a pas identité quant à la nature des phases en présence, selon que le substrat AlAs est orienté (001) ou (111). Toutefois, dans les deux cas, le nickel interagit avec le substrat avant recuit, contrairement au dépôt à $T_s = 70$ °C où un recuit à 450 °C est nécessaire pour amorcer l'interaction.

La cinétique de réaction apparaît plus lente pour l'interaction Ni/AlAs(111) comparée à celle Ni/AlAs(001); ainsi, la phase D n'a-t-elle pu être observée que lors du dépôt Ni/AlAs(111) à $T_s = 250$ °C. Pour un même dépôt sur AlAs(001), on se situe déjà plus bas dans le diagramme puisqu'on obtient, avant recuit, un mélange NiAl + phase B (Fig. 8). De même, pour le dépôt Ni/AlAs(111) à $T_s = 250$ °C, et après recuit à 450 °C, le mélange NiAl + phase B + NiAs est obtenu alors que sur AlAs(001), dans des conditions identiques, l'état final NiAl + NiAs est

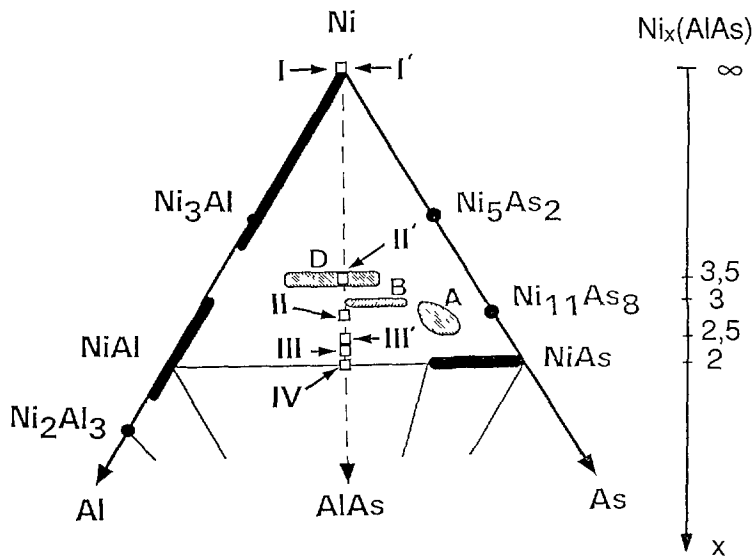


Fig. 8. — Etapes successives numérotées de l'interaction Ni/AlAs reportées sur la portion solidus du diagramme ternaire Ni-Al-As déterminée expérimentalement à 800 °C (% at.) : pour AlAs(001) : étapes I à IV et pour AlAs(111) : étapes I' à III'. A chaque étape de l'interaction est associée la composition atomique moyenne de la couche d'interaction, de formulation Ni_xAlAs (échelle à droite de la figure). Pour plus de simplification, toutes les lignes d'équilibre du diagramme ne sont pas tracées.

[Various stages of Ni/AlAs interaction reported in the solidus part of Ni-Al-As ternary diagram experimentally determined at 800 °C (% at.). For AlAs(001) the steps are numbered from I to IV and for AlAs(111) from I' to III'. Each reaction step is associated to the average atomic composition of the reacted layer corresponding to the nominal formula Ni_xAlAs (scale in the right part of the figure). To simplify the diagram, all the tie lines are not drawn.]

Tableau III. — Etapes d'interaction Ni/AlAs/GaAs (001) et (111) pour une température de substrat : T_s = 70° et/ou 250 °C.

[Steps of Ni/AlAs/GaAs(001) and (111) interaction for substrate temperature: T_s = 70° and/or 250 °C.]

| Température de recuit | AlAs(001) T _s = 70 °C | AlAs(001) T _s = 250 °C | AlAs(111) T _s = 250 °C |
|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| non recuit 400-450 °C 600 °C | I: Ni métal x = ∞ | II: NiAl + phase B x = 2,8 | II': phase D x = 3,4 |
| | III: NiAl + phase A + NiAs x = 2,5 | III: NiAl + phase A + NiAs x = 2,5 | III': NiAl + phase B + NiAs x = 2,5 ± 0,1 |
| | IV: NiAl + NiAs x = 1,9 | IV: NiAl + NiAs x = 1,9 | III'': NiAl + phase B + NiAs |

déjà atteint. Un mécanisme identique, sans doute lié aux relations épitaxiales plus marquées des composés sur les substrats (111), avait été préalablement noté dans le cas des interdiffusions Ni/GaAs [2]. Par contre, le mécanisme est inversé dans le cas des contacts Er/GaAs où l'interaction s'effectue plus rapidement avec GaAs(111) [16]. Il convient de noter cependant

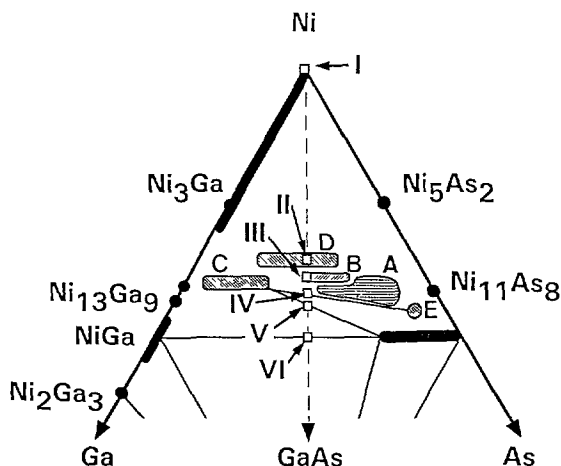


Fig. 9. — Etapes successives et numérotées de l'interaction Ni/GaAs reportées dans la partie supérieure de la portion solidus du diagramme ternaire Ni-Ga-As, déterminée expérimentalement à 800 °C (% at.). (Toutes les lignes d'équilibre du diagramme ne sont pas tracées pour plus de simplification). [Various steps of Ni/GaAs interaction numbered from I to IV and reported in the upper part of Ni-Ga-As ternary diagram experimentally determined at 800 °C. (To simplify the diagram, all the tie lines are not drawn).]

que de plus longs recuits à 600 °C ou des recuits à plus hautes températures auraient peut-être permis d'atteindre l'état final NiAl + NiAs dans le cas des structures Ni/AlAs(111).

5. Etude comparative des contacts Ni/GaAs et Ni/AlAs : influence sur les interdiffusions de la substitution dans le substrat du gallium par l'aluminium

Les différentes étapes de l'interaction Ni/GaAs sont représentées sur la figure 9. Rappelons que le diagramme ternaire Ni-Ga-As apparaît relativement complexe puisque cinq phases ternaires notées A, B, C, D et E ont été isolées [9]. Ces phases présentent toutes un large domaine d'homogénéité, à l'exception de la phase E qui correspond à la seule composition $\text{Ni}_{1,16}\text{Ga}_{0,16}\text{As}_{0,83}$. L'étude des interdiffusions Ni/GaAs conduit à six étapes successives d'interaction : (I) Ni, (II) Phase D, (III) Phase B, (IV) Phase C + Phase E, (V) Phase C + NiAs et finalement (VI) NiGa + NiAs [2] (Fig. 9).

Le nickel déposé sur AlAs ou GaAs ne conduit donc pas à la formation de composés ternaires stables et épitaxiés, mais à des mélanges fortement texturés de composés binaires et/ou ternaires. Les principales étapes des interdiffusions ne sont pas les mêmes pour les deux systèmes Ni/GaAs et Ni/AlAs. Ces différences résultent de l'absence de la phase C dans le diagramme Ni-Al-As comparé au diagramme Ni-Ga-As [9], ce qui a pour effet de modifier la disposition des lignes d'équilibre, ces lignes reliant d'une part le binaire NiAs aux phases ternaires E, A et C dans le diagramme Ni-Ga-As, d'autre part le binaire NiAl aux phases A, B et D dans le diagramme Ni-Al-As. Ainsi, dans le système Ni/GaAs, les phases essentielles de l'interaction sont la phase C et le binaire NiAs [2]. Par contre, dans le système Ni/AlAs, l'interaction se fait principalement dans un domaine de composition mettant en jeu la phase B et le binaire NiAl [1]. Les binaires NiAl et NiAs jouent donc un rôle prépondérant respectivement dans les interactions Ni/AlAs et Ni/GaAs. NiAl apparaît le composé "clé" autour duquel "pivote"

l'interaction Ni/AlAs en fonction de la température de recuit, alors que NiAs joue ce rôle pour l'interaction Ni/GaAs.

Toutefois lorsque l'interaction atteint son stade ultime, les étapes finales sont analogues dans les deux systèmes : mélange constitué du binaire fortement texturé NiGa (ou NiAl) de symétrie cubique et de grains de la phase pseudo-cubique NiAs. D'autre part, ces phases sont en équilibre thermodynamique avec le substrat III-V.

Cette étude comparative montre qu'une simple substitution d'un élément III (Ga) par un autre élément III (Al), bien que cristallographiquement comparables, conduit à des étapes d'interdiffusion en phase solide nettement différentes dans les contacts Ni/AlAs et Ni/GaAs et confirme qu'une équivalence supposée de deux systèmes M/SC III-V ne permet aucune conclusion générale quant à la succession et à la nature des étapes d'interaction qui vont apparaître.

6. Conclusion

Les interdiffusions en phase solide entre une couche mince de nickel et un substrat de AlAs(001) et (111) sur des échantillons préparés dans des conditions d'ultra- vide, pour des températures de dépôt de $T_s = 70$ et 250 °C, ont été étudiées lors de traitements thermiques entre 200 et 600 °C. La description et la compréhension des diverses étapes d'interaction ont été rendues possibles grâce à la connaissance préalable du diagramme ternaire expérimental Ni-Al-As. L'analyse de ces interdiffusions montre que pour des conditions de température de dépôt et de recuit identiques, les phases en présence diffèrent suivant l'orientation du substrat, la cinétique de réaction apparaissant plus lente pour l'interaction Ni/AlAs(111) que pour celle Ni/AlAs(001), vraisemblablement du fait de la plus grande stabilité des composés formés liée à des relations épitaxiales plus marquées sur le substrat. Outre le binaire NiAl, toutes les phases ternaires ou pseudo-binaires observées sont de symétrie hexagonale pseudo-cubique; ces phases sont fortement texturées sur le substrat, quelle que soit son orientation. Au vu de ces études, il apparaît que le binaire NiAl, composé clé autour duquel pivote l'interaction Ni/AlAs, à la fois en équilibre thermodynamique et présentant un faible désaccord paramétrique ($\delta a/a \approx 2\%$) avec AlAs, est un candidat prometteur pour la réalisation d'hétérostructures composées métallique/SC III-V. Les études sur les hétérostructures NiAl/GaAs (et GaAs/NiAl/GaAs) et NiAl/AlAs (et AlAs/NiAl/AlAs) menées au CNET Lannion B [17, 18] et à Bellcore [19–22] ont d'ailleurs conduit à des résultats encourageants.

Remerciements

Cette recherche a été soutenue financièrement par le Centre National d'Etudes des Télécommunications de Lannion B (Contrat 88 8B 073).

Bibliographie

- [1] Députier S., Guérin R., Ballini Y. et Guivarc'h A., Solid State Phase Equilibria in the Ni-Al-As System, *J. Alloys Compounds* **217** (1995) 13.
- [2] Guivarc'h A., Guérin R., Caulet J., Poudoulec A. et Fontenille J., Metallurgical study of Ni/GaAs contacts. II. Interfacial reactions of Ni thin films on (111) and (001) GaAs, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 2129.
- [3] Braslau N., Ohmic contacts to GaAs, *Thin Solid Films* **104** (1983) 391.

- [4] Piotrowska A., Guivarc'h A. et Pelous G., Ohmic contacts to III-V compounds semiconductors : a review of fabrication techniques, *Solid State Electron.* **26** (1983) 179.
- [5] Guivarc'h A., Caulet J., Guenais B., Ballini Y., Guérin R., Poudoulec A. et Regreny A., Growth of Ni_3Ga_2 , NiGa and Ni_2Ga_3 on GaAs (001) and (111) in a MBE System, *J. Cryst. Growth* **95** (1989) 427.
- [6] Guivarc'h A., Caulet J., Minier M., Le Clanche M.C., Députier S. et Guérin R., Metallurgical Study of Ni/GaSb (111) and (001) Contacts : Comparison with the Ni/GaAs and Ni/AlAs Systems, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5061.
- [7] Députier S., Métallurgie des contacts métal/semiconducteur III-V : diagrammes de phase et interdiffusions en phase solide dans les systèmes Ni/AlAs et Er/GaAs, Thèse d'Université, Rennes (7 mai 1992) n° 799.
- [8] Guérin R., Guivarc'h A., Ballini Y. et Secoué M., Métallurgie du système Rh-Ga-As : détermination du diagramme ternaire et interdiffusion en phase solide dans le contact Rh/GaAs, *Rev. Phys. Appl.* **25** (1990) 411.
- [9] Guérin R. et Guivarc'h A., Metallurgical Study of Ni/GaAs Contacts. I. Experimental Determination of the Solid Portion of the Ni-Ga-As Ternary Phase Diagram, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 2122.
- [10] Le Clanche M.C., Députier S., Jégaden J.C., Guérin R., Ballini Y. et Guivarc'h A., Solid State Phase Equilibria in the Ni-Ga-Sb System: Experimental and Calculated Determinations, *J. Alloys Comp.* **206** (1994) 21.
- [11] Barrett et Massalski T.B., *Structure of Metals*, 3rd Ed. (Pergamon, New York, 1980).
- [12] Lahav A., Eisenberg M. et Komen Y., Interfacial Reactions Between Ni Films and GaAs, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 991.
- [13] Scobey I.H., Wallace C.A. et Ward R.C.C., A Topotactic Reaction Between Nickel and Gallium Arsenide, *J. Appl. Cryst.* **A6** (1973) 425.
- [14] Guenais B., Poudoulec A., Caulet J. et Guivarc'h A., Vacuum Stability of Epitaxial NiGa and Ni_2Ga_3 Layers MBE Grown onto a GaAs Substrate, *J. Cryst. Growth* **102** (1990) 925.
- [15] Poudoulec A., Guenais B., Guivarc'h A., Caulet J. et Guérin R., Metallurgical Study, of Ni/(Ga,Al)As Contacts. III. Transmission Electron Microscopy Characterization of Ternary Superstructured Phases in the Reacted Layers, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 7613.
- [16] Députier S., Guivarc'h A., Caulet J., Minier M. et Guérin R., Etude des interdiffusions en phase solide dans le contact Er/GaAs, *J. Phys. France III* **4** (1994) 867.
- [17] Durel V., Guenais B., Ballini Y., Caulet J., Chomette A., Dupas G., Ropars G., Minier M., Guivarc'h A. et Regreny A., Etude de l'hétérostructure épitaxiée GaAs/NiGa/GaAs, *Le Vide - Les Couches Minces* **251** (1990) 106.
- [18] Durel V., Guenais B., Ballini Y., Caulet J., Minier M. et Guivarc'h A., Epitaxial Growth and Characterization of NiGa/GaAs and GaAs/NiGa/GaAs Heterostructures, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **112** (1991) 129.
- [19] Harbison J.P., Sands T., Tabatabaie N., Chan W.K., Florez L.T. et Keramidas V.G., Molecular Beam Epitaxial Growth of Ultrathin Buried Metal Layers: (Al,Ga)As/NiAl/(Al,Ga)As Heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1717.
- [20] Sands T., Harbison J.P., Tabatabaie N., Chan W.K., Gilchrist H.L., Schwarz S.A., Schwartz C.L., Florez L.T. et Keramidas V.G., Growth and Properties of (Al,Ga)As/NiAl/(Al,Ga)As: an Epitaxial Semiconductor/Metal/Semiconductor System, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (MRS, Pittsburgh)* **144** (1989) 571.
- [21] Sands T., Harbison J.P., Ramesh R., Palmstrøm C.J., Florez L.T. et Keramidas V.G., Interface Crystallography and Stability in Epitaxial Metal (NiAl, CoAl)/III-V Semiconductor Heterostructures, *Mat. Sci. Eng.* **B6** (1990) 147.
- [22] Sands T., Harbison J.P., Tabatabaie N., Chan W.K., Gilchrist H.L., Cheeks T.L., Florez L.T. et Keramidas V.G., Epitaxial Metal (NiAl)-Semiconductor (III-V) Heterostructures by MBE, *Surf. Sci.* **228** (1990) 1.