

Au/GaP 接触体系界面特性的 XPS 分析*

林秀华

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(1998 年 3 月 11 日收到; 1998 年 6 月 20 日收到修改稿)

利用 X 射线光电子能谱研究了 Au/GaP 接触体系界面结构, 组分随着热处理温度的变化. 实验结果表明, 即使在室温下金属和半导体原子间的扩散与迁移也会发生. Au/GaP 接触退火时导致界面上 GaP 的分解并伴随着原子间快速扩散. 当热处理温度升高, Au-Ga 原子界面反应增强, 从而生成复相结构 Au-Ga 金属间化合物. 如 Ga_2Au , GaAu 等. Au/GaP 接触的界面是一个含有金、半导体原子的合金再生长层. 从金属学的观点对界面的特性进行了讨论.

PACC: 6822; 6848; 6110

1 引 言

以 GaAs, InP, GaP 为代表的 III-V 族化合物半导体是十分重要的光电子材料, 在国民经济中具有广阔的应用前景. 它们与金属接触的研究一直是令人感兴趣的研究课题. M-S 接触的界面性质, 包括微结构、组分、电子态等都强烈地依赖于半导体表面、掺杂浓度、接触金属及其合金材料种类、热处理条件等等, 且表现相当复杂的性质. 迄今国内外对 GaAs, InP 及其混晶的 M-S 接触已有许多研究报道^[1-5], 而对 GaP 宽禁带化合物半导体方面的工作并不多见. 本文着重探讨了不同微合金热处理温度下 Au/GaP 接触界面的形成; 借助带有 Ar^+ 离子溅射刻蚀的 X 射线光电子能谱 (XPS) 测量了不同退火温度下界面组分随剖面深度的变化及其温度的依赖性, 并用金属冶金学的理论对接触界面形成的性质进行了分析与讨论, 这对于制备宽禁带化合物半导体欧姆接触具有参考价值.

2 实 验

2.1 样品制备

采用国产 LEC 法拉制的 n-GaP 单晶、掺 S ($N_D \approx 4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), 沿 (111) 面切磨抛光后化学腐蚀. 单晶片分别经化学溶剂常规超声波清洁处理, $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 5:1:1$ 溶液在 50°C 下化学抛光以除去表面氧化层, 再分别用高纯热、冷去离子水反复冲洗后烘干备用. 称取 30mg 纯金片 (99.9%) 经常规清洗, 再用稀王水轻腐蚀 1 min. 大量去离子水冲洗后泡在无水乙醇中作为接触金属材料.

* 福建省自然科学基金 (批准号: E97001) 资助的课题.

2.2 真空蒸发

把清洁处理好的样品放在日本 JEE-4X 型高真空镀膜机的蒸发室中, 金丝片挂在 W 丝加热丝上. 抽真空过程辅以液氮冷阱. 当真空度达 1×10^{-4} Pa, 加热样品至 200°C , 恒温几分钟, 加热 W 丝使 Au 开始熔化即打开挡板, 使之在 GaP 沉积厚度约为 50nm .

2.3 微合金热处理

热处理是在经 B162 钨管 H_2 净化器净化的高纯氢气流, 流量为 2 L/min 的石英反应管中进行的. 由 DWT-702 控温仪监控炉温, 用 Pt-RhPt 热电偶、YJ-101 数字毫伏计测温, 控测温精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$. 把蒸镀 Au 的样品分为 3 组, 分别在 $285, 400, 500^\circ\text{C}$ 温度下以快升温、急冷却速率在设定温度下进行微合金条件实验, 每次微合金时间保持固定.

2.4 测试

使用英国 VG 公司 ESCA-LAB-MK II 光电子能谱作 XPS 分析, 分析室压力优于 3×10^{-8} Pa, 通能为 20 eV , 以 Mg 钨 ($h\nu = 1253.6\text{ eV}$) 为 X 射线源, 辅以 Ar^+ 离子溅射 (束流为 $40\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 对样品进行剖面刻蚀 ESCA 强度测量. 测量数据经计算机处理后绘图.

3 结果与讨论

M-S 接触界面是比较复杂的, 随着金属材料的选择、半导体的种类及其制备工艺技术的不同而表现出独特性质. 对于以其价键结合为主的 GaP 化合物半导体由于表面态密度较高, 当选用 Au 作为其接触材料, 微合金的温度与时间对接触的性质有着重要的影响, 界面的微结构形成强烈依赖于热处理的条件. 图 1 是 n-GaP 在同一沉积状态下不同微合金温度处理的样品用光电子能谱仪测量得到 Au4f, Ga3d, P2p 原子位于低结合能端的 ESCA 谱. 从图 1(b) 可见, 在结合能为 18.8 eV 处有一个 Ga 3d 峰它对应 Ga 的原子态. 于 20.6 eV 处有一个稍弱的肩峰, 这是 Ga 的氧化物峰, 由于材料表面吸附氧而生成 Ga_2O_3 . 当热退火温度升至 285°C , 以 GaP 态存在的 Ga3d 峰强度比室温下增强约 3 倍, Ga_2O_3 的峰也有所增大. 当温度到达 550°C , Ga 3d 的主峰、肩峰强度减弱, 但半宽增大. 图 1(c) 显示出 M-S 接触界面处 XPS 检测到 P 原子的存在. 在沉积状态 (室温) 下, 于 132.9 eV 有一个弱峰, 这是自由原子态 P $2p_{3/2}$ 峰, 往高能端尚有一个稍强的峰, 它与 P 氧化物 P_2O_5 的结合能 135 eV 相近, 显然这是表面氧化的结果. 随着微合金温度升高, 对应 GaP 化合态, 位于 132.9 eV 的峰向低能端移动了 3.6 eV , 这是 GaP 的贡献. 而 134.9 eV 处的 P 氧化峰强度随温度升高也有明显的增强. 图 1(a) 是 XPS 检测到 Au/GaP 接触界面两个双峰, 结合能分别为 $83.8, 87.5\text{ eV}$. 在室温状态峰值最大, 随温度升高均明显降低. 这两个对应 Au 的 $4f_{7/2}, 4f_{5/2}$ 自旋角动量不同的状态, 由于界面处 Au 与 GaP 之间原子互扩散, 迁移受到温度影响十分显著. 当微合金热处理温度较高, 覆盖在表层的 Au 向 GaP 内扩散加剧、Au 沉积层量逐渐消耗, 使 Au4f 双峰强度明显减弱.

Au/GaP 接触界面微结构、组分不仅强烈地依赖于微合金的温度, 而且随着剖面深度

的变化也有所差异.图 2 显示同一样品在相同真空沉积条件 Ga 3d 和 P 2p 的 ESCA 强度随剖面深度变化.图 2(b)表明,XPS 检测到 Ga 3d 价带峰有两个,结合能分别为 18.6 和 20.7 eV 对应于 Ga 的单原子态和氧化物 Ga₂O₃ 态.这可认为在高真空蒸发 Au 膜沉积在

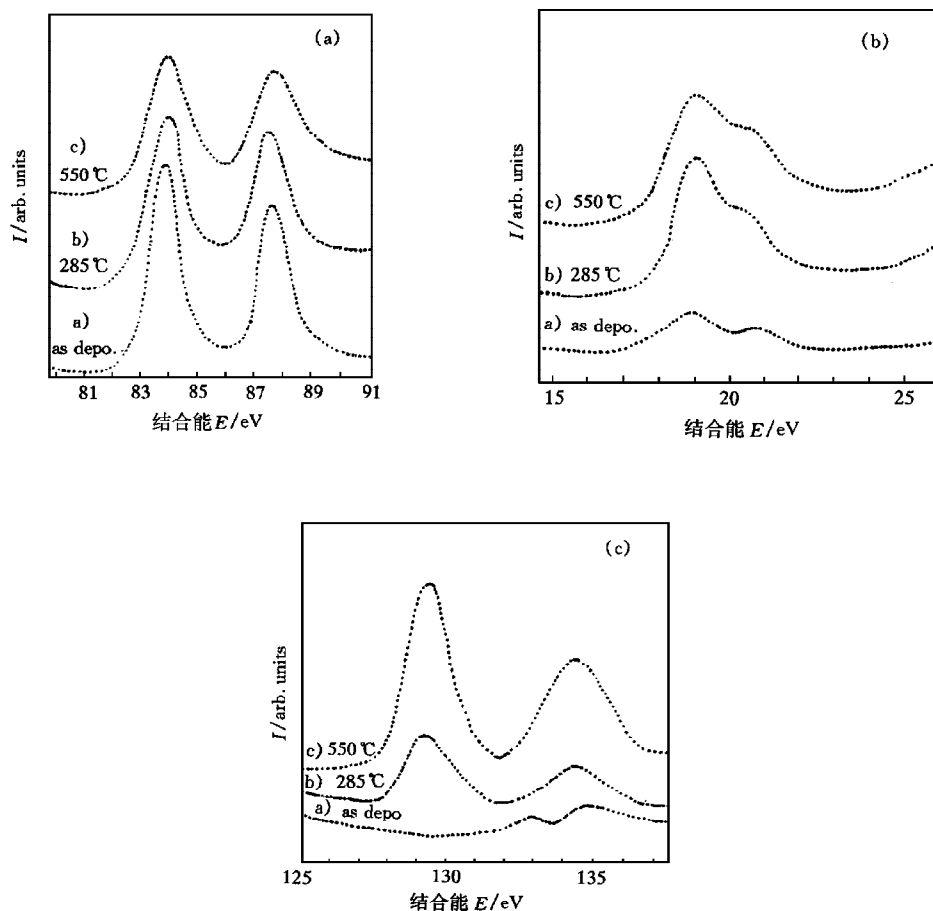


图 1 Au/GaP 接触体系在不同微合金热处理下 ESCA 谱 (a) Au 4f 谱;(b) Ga 3d 谱;(c) P 2p 谱

GaP 半导体上,就有 Ga 原子从材料中逸出到表面,同时发生氧化作用.经 Ar⁺ 离子溅射 1.5 min 后,逸出成为自由原子的 Ga 峰及其氧化峰均有增强.引人注意的是,位于结合能 19.1 eV 处以 GaP 化合态存在的 Ga 3d 峰值特别高.溅射 3 min 后几乎此峰占主导地位,原来 20.7 eV 附近 Ga 的氧化峰消失.此外,在稍高结合能 22.7 eV 处出现新的肩峰,这是 Ga 与 Au 原子在界面处键合的产物.Brantley 等^[6]研究 Au 与 GaP 接触界面特性指出,即使在沉积状态下部分 Ga 的迁移与外扩散也能发生,随着微合金过程与表面 Au 膜化合生成 Au-Ga 金属间化合物.P 2p 峰 ESCA 强度剖面变化如图 2(a) 所示.未刻蚀的表面于 132.9,135 eV 处检测到两个分别对应单原子态及其氧化态的峰.这是在真空镀膜 Au 时,气态 Au 原子具有很高动能对 GaP 沉积造成表面损伤,致使部分 P 原子从 GaP 中逸出向

Au 覆盖层扩散, 同时也被氧化. Vitomirov 等^[7]研究贵金属沉积 GaAs 表面的 XPS 谱曾指出, 具有很高能量的金属溅射沉积在 III-V 族化合物表面引起半导体表面破坏, 使部分 Ga, As 原子释出成为自由原子. 经 Ar^+ 离子刻蚀 1.5 min 位于 129.1 eV 的 GaP 态 $\text{P } 2\text{p}_1$ 峰显著且强度高, 继续刻蚀, 峰值增大; 而 $\text{P } 2\text{p}$ 氧化峰经 1.5 min 刻蚀后即消失.

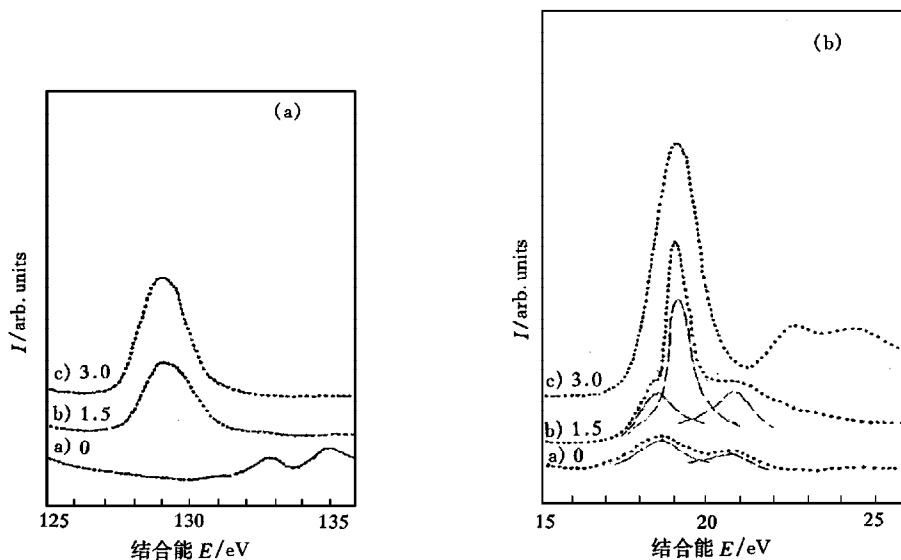


图 2 样品在沉积状态下经 Ar^+ 溅射刻蚀 ESCA 谱的变化 (a) $\text{P } 2\text{p}$ 谱; (b) $\text{Ga } 3\text{d}$ 谱

XPS 测量表明, 在不同热退火温度下 Au/GaP 接触界面组分随着 Ar^+ 离子溅射刻蚀时间不同而有变化. 图 3 显示在两种微合金热退火温度 285, 550 $^{\circ}\text{C}$ 下 $\text{P } 2\text{p}$ 峰的 ESCA 强度随深度剖面分布. XPS 检测到 M-S 接触表面有两个强度不同的弱信号峰, 结合能为 129.0, 134.0 eV 其分别与 GaP 中的 $\text{P } 2\text{p}_1$ 态、氧化物的 $\text{P } 2\text{p}_3$ 态相对应. 经 Ar^+ 离子溅射刻蚀后 $\text{P } 2\text{p}_3$ 峰不再出现, 而 $\text{P } 2\text{p}_1$ 峰逐渐增强, 最后刻蚀较长时间趋于相对稳定, 这反映刻蚀深度到 GaP 材料表面. Ga 3d 价态 XPS 谱在 285, 550 $^{\circ}\text{C}$ 微合金温度下强度随深度剖面分布如图 4 所示. 未经 Ar^+ 离子溅射刻蚀的表面总出现两个强度不大的峰. 20.0 eV 结合能附近的肩峰与 Ga_2O_3 态有关, 一经刻蚀很快消失. 另一个主峰出现在 18.6 eV 处, 经辨认是从 GaP 化合物表面逸出以自由原子态存在的 Ga 3d 价态峰. 经刻蚀此峰结合能向高能端位移了 0.5 eV, 强度增强. 图 4(b) 是在 285 $^{\circ}\text{C}$ 退火温度下 Ga 3d 峰经 Ar^+ 离子溅射 6 min 后达到最高值, 而图 4(a) 热退火温度较高 (550 $^{\circ}\text{C}$) 经 Ar^+ 离子溅射刻蚀时间长达 15 min, Ga 3d 峰尚未达到与之相应值. 这是由于 Au/GaP 接触在较高热处理温度下, Au 与 GaP 之间的原子互扩散概率增加, Au 具有很强吸附 Ga 的能力^[8]. 相图研究指出^[9], 当 Au/Ga 原子比为 1:1 时, 其共熔点为 470 $^{\circ}\text{C}$, 共晶点为 341 $^{\circ}\text{C}$. 在 550 $^{\circ}\text{C}$ 微合金温度足以使界面处发生 Au-Ga 化合反应生成金属间化合物, 从而导致 Au 的损耗与从 GaP 中热分解后外扩散 Ga 原子化合, Ga 量也有所耗费. 因此较长时间刻蚀, 即离开表面较远处 XPS 检测到 Ga 3d 价态峰反而减弱.

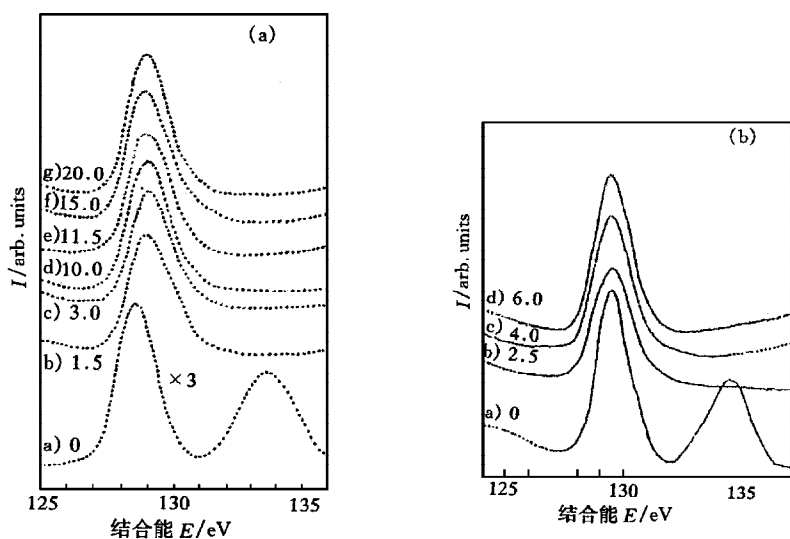


图 3 样品在两种不同微合金下 P 2p 峰随深度剖面变化的分布 (a)550℃;(b)285℃

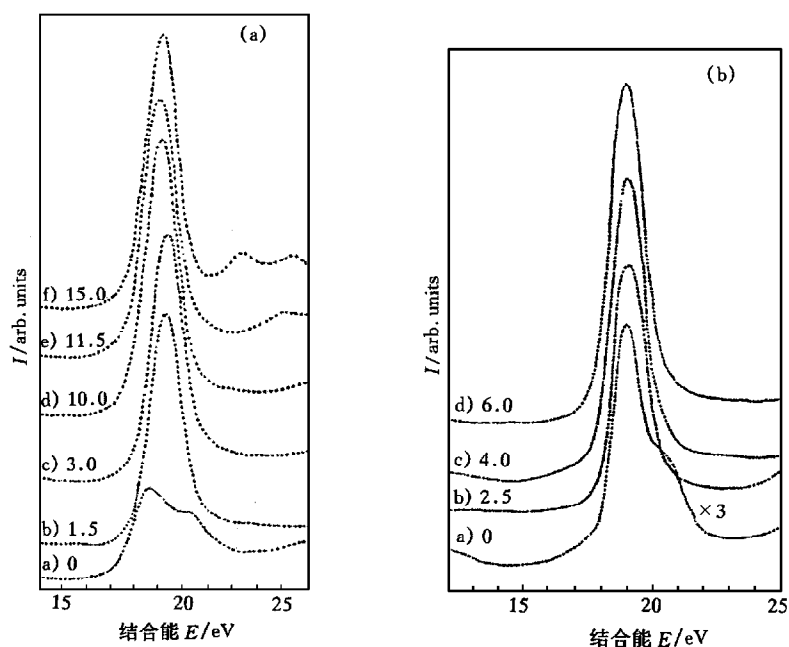


图 4 样品在两种不同微合金温度下 Ga 3d 峰随深度剖面变化的分布 (a)微合金 550℃;(b)微合金 285℃

为了进一步探究 Au/GaP 接触界面的冶金性质, 务必考察界面两边组分、微结构的温度依赖性. 图 5 是在 550℃ 微合金样品用 KI + I₂ 水溶液腐蚀去除 Au 覆盖层后测量的能量色散谱 (EDAX). 由此可知, 界面某一深度 P, Ga, Au 原子重量百分比含量分别是

49.2%, 40.6%, 10.2%。Ga 原子重量比低于 P, 因为在较高退火温度下 Ga/Au 接触界面处于共熔态, GaP 热分解与 Ga 表面偏析加剧, 故 Ga 含量偏低。

总之, 微合金热处理的 M/S 接触界面经历了升温—恒温—冷凝三个过程。从室温始升温到达 470℃, 即 Au-Ga 共熔点时, Au 与 GaP 化合物半导体原子间互扩散加快并发生相变反应。相变温区的流变可能是未转变的旧相与已转变的新相之间相界而引起的^[10]。晶界化学反应使界面组分发生了变化, 形成 Au-Ga 金属间化合物。

值得一提的是, 升温、恒温过程旨在促进 Au/GaP 接触两相原子间扩散与迁移及其化合, 这是界面热效应的主要特征。当温升至 550℃, M-S 接触两相共熔区域扩大, 在液相下 Au 对 Ga 原子吸附与化合作用进一步增强。此时 Au/GaP 界面并非扩散层而是具有六角结构的 β -Au Ga 相^[11]。微合金在一定温度下恒温几分钟后骤冷, 冷凝是一个结晶再生长过程。结晶学研究指出, 当晶体表面存在不完整的点缺陷或位错时, 冷凝时它往往成为第二相沉积的核心。借助真空蒸发技术, Au 丝被加热至熔融、气化, 沉积在 GaP 表面。随着蒸发后温度降低释放出凝结热、传递给晶格, 引起晶格原子热运动并产生新的缺陷, 加上 GaP 表面原有微缺陷, 从而增强了表面对外来原子的吸附, 成为 M-S 接触界面新相沉积中心。经合金热退火后 Au/GaP 接触界面结晶再生长首先以晶格缺陷为核心成核, 然后再逐渐扩展到表面。最终得到一个含有接触层两相原子 Au, Ga, P 的界面。这是一个具有 GaAu, Ga₂Au 冶金相结构的再生长界面。

4 结 语

Au/GaP 接触界面是一个含有 Au, Ga 原子的金属间化合物的反应层界面。界面的微结构、组分及其随剖面深度的变化强烈地依赖于微合金热处理的条件(温度与时间)。

1. 微合金温度对 M/S 接触的表面形貌与界面的形成有着重要的影响。在 285℃ 温度下, 不足以反应层界面的形成。当温升至 550℃, 界面上 Au 对 Ga 原子吸附加剧, 随着 GaP 化合物热分解、促进 Ga, P 原子表面偏析, Au-Ga 化合反应加速而生成 AuGa 金属间化合物, 界面的宽度进一步扩展。XPS 分析指出, 适宜的微合金温度有利界面形成含有 AuGa 化合物、具有一定宽度的合金再生长层, 它有助于欧姆接触及其器件制造。

2. 无论微合金温度高低, 表面都会有氧化现象发生, 一经 Ar⁺ 离子溅射后 Ga 3d 价态与 P 2p 芯能级氧化峰即消失。由此说明氧化仅出现在表面薄层。因此制备金属电极时为了获得低阻欧姆接触去除 GaP 表面氧化物是至关重要的。

3. 经 550℃ 热退火处理的 Au/GaP 接触体系界面发生相变反应及其两相物质原子的迁移是其主要特征。经 XRD 分析表明, 出现 GaAu, Ga₂Au 冶金相并以六方结构 β -GaAu 相为主。关于这方面工作将在另文中探讨。

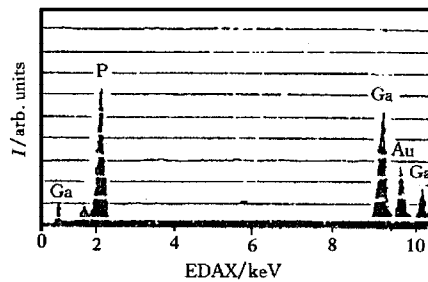


图5 在 550℃ 微合金下, Au/GaP 接触界面处能量色散谱

感谢厦门大学分析测试中心电子能谱室王水菊副研究员、徐富春工程师在 XPS 测试分析方面大力支持,刘德信工程师参加有关实验工作。

- [1] M. Heiblum, M. I. Nathan, C. A. Chang, *Solid-State Electronics*, **25**(1982), 185.
- [2] L. P. Erickson, A. Waseem, G. Y. Robinson, *Thin Solid Films*, **64**(1979), 427.
- [3] M. Itoh, S. Suzuki, T. Itoh, *Solid-State Electronics*, **23**(1980), 447.
- [4] R. Ludeke and G. Landgren, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 5526.
- [5] E. Kaminska *et al.*, *Solid-State Electronics*, **29**(1986), 279.
- [6] W. A. Brantley, B. Schwartz, V. G. Keramidas *et al.*, *J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology*, **122**(1975), 434.
- [7] I. M. Vitomirov, C. M. Aldao, Zhangda Lin *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 10776.
- [8] A. Piotrowska, A. Guivarch, G. Pelous, *Solid-State Electronics*, **26**(1983), 171.
- [9] М. Хансен, К. Ангерко, Структуры двойных сплавов, Москва (1962), p. 225.
- [10] Shui Jia-pen, Chen Xiu-mei, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 1786 (in Chinese).
- [11] S. Komatsu, M. Nakahashi, Y. Koike, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**(1981), 552.

XPS INVESTIGATION OF INTERFACE CHARACTERISTICS IN Au/GaP CONTACT SYSTEM *

LIN XIU-HUA

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

(Received 11 March 1998; revised manuscript received 20 June 1998)

ABSTRACT

The variation of interface structure and composition with heat treatment temperature in Au-GaP contact system are investigated by X-ray photo-emission spectroscopy. The experimental results show that the diffusion and migration between the metal and semiconductor have taken place even if at room temperature. Annealing of Au-GaP contact leads to GaP decomposition in the interface accompanied by rapid atomic interdiffusion. During the increase of temperature the interreaction of Au-Ga atoms is enhanced and AuGa multiphase composition compounds are formed. The interfaces of Au-GaP contact system are an alloying regrowth layer containing metal and semiconductor atoms. The temperature dependence of interface characteristics are discussed from the point of view of Metallurgy.

PACC: 6822; 6848; 6110

* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province (Grant No. E97001), China.