

低覆盖度的 Au/GaN(0001)界面的同步辐射研究^{*}

邹崇文¹⁾ 孙 柏¹⁾ 王国栋¹⁾ 张文华¹⁾ 徐彭寿^{1)†} 潘海斌¹⁾ 徐法强¹⁾ 尹志军²⁾ 邱 凯²⁾

¹⁾ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

²⁾ 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

(2004 年 11 月 1 日收到, 2005 年 3 月 10 日收到修改稿)

利用同步辐射光电子能谱研究了低覆盖度 Au 在 GaN(0001)表面的初始生长模式, 肖特基势垒高度以及界面的电子结构. 结果表明, Au 沉积初始阶段有界面的化学反应, 随后呈三维岛状生长. 由光电子能谱实验确定的肖特基势垒高度为 1.4 eV. 通过对界面价带谱和 Au 4f 芯能级谱的分析, 确定了界面化学反应的存在. 利用线性缀加平面波方法计算了 GaN(0001) 和 Au 的价带态密度并分析了化学反应产生的机理, 认为在初始阶段界面形成了 Au-Ga 合金.

关键词: 同步辐射, 光电子能谱, Au/GaN 欧姆接触, 态密度

PACC: 7155D, 7320A, 7340N, 7360D

1. 引言

GaN 是一种典型的第三代宽禁带半导体材料, 一直受到人们的广泛关注^[1-3]. 作为重要的半导体材料, 由于其独特的光学和电子学性质而在短波、高功率和高频光电器件方面有着重要的应用^[4-6]. 好的欧姆接触是制造高质量器件的前提, 目前人们已经能够在工艺上实现 GaN 基材料的欧姆接触, 但是对这种金属/半导体界面初始形成阶段的金属沉积模式、肖特基势垒以及界面的电子结构仍然不是十分清楚^[7-9].

金属半导体欧姆接触的形成依赖于金属在半导体表面的沉积模式, 而对于 Au 在 GaN(0001)面的生长模式尚未定论, 二维和三维的生长都有报道^[10-12]. 另一方面, 尽管人们对 Au/GaN(0001)界面进行了不少研究, 但是利用同步辐射对其低覆盖度和生长初期的界面研究还未见报道.

本文通过同步辐射光电子能谱(SRPES)原位研究了低蒸发速率和低覆盖度的 Au/GaN(0001)界面, 根据 Ga 3d 的强度衰减给出了 Au 的生长模式, 并分析了价带谱和 Au 4f 的能量偏移, 计算了肖特基势垒高度(SBH), 同时结合线性缀加平面波方法(LAPW)的理论计算, 分析了界面的化学反应, 讨论

了界面 Au-Ga 合金的形成机理.

2. 实验过程

光电子能谱试验是在合肥国家同步辐射实验室二期工程的表面站进行的. 实验站配备的是从英国 VG 公司引进的 ARUPS10 型高分辨光电子能谱仪, 它可以进行光电子能谱、俄歇谱、低能电子衍射(LEED)和反射式高能电子衍射(RHEED)实验. 有一个分子束外延(MBE)生长室与分析室相连, 能够在超高真空中制备样品并进行原位实验研究. 光束线能量范围为 10—200 eV, 可以根据需要选取光子能量. 光束线单色器分辨率($E/\Delta E$)在 1000 左右.

GaN 样品是在白宝石衬底上利用 MBE 方法制备的, 在 200 nm 厚的 AlN 缓冲层上生长大约 700 nm 厚的 GaN 外延薄膜. 将 GaN 样品在无水酒精中超声清洗约 10 min, 然后用去离子水浸泡清洗, 最后用氮气吹干传入样品室. 对样品进行表面处理, 氩离子溅射和 600 °C 退火循环进行. 处理后用 x 射线光电子谱测试, 发现表面的 C 和 O 峰消失, 可以看到清晰的 RHEED 六方点阵, 如图 1(a) 所示. 高纯度的 Au 丝放入束源炉中加热到 1250 °C, 利用晶振膜厚仪测得的蒸发速率为 0.001 nm/s. 对不同沉积厚度的样品进行 SRPES 实验. 用 150 eV 光子能量激发 Ga 3d

^{*} 中国科学院知识创新工程资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: psxu@ustc.edu.cn

和 Au 4f 芯能级 ,用 24 eV 光子能量激发价带 .

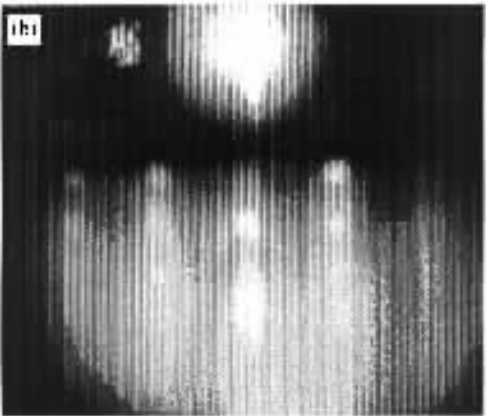
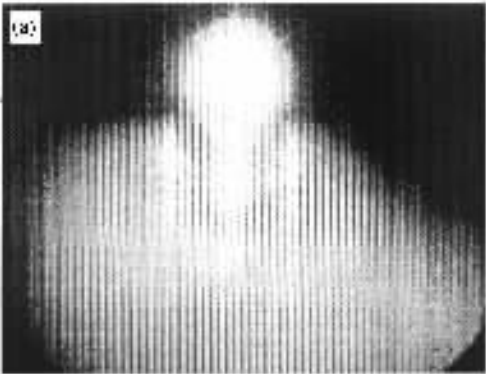


图 1 清洁 GaN 表面的 RHEED 图(a)和沉积 1.2 nm 金膜后的 RHEED 图(b)

3. 结果和讨论

3.1. 生长模式

图 1(b)为沉积 1.2 nm 金膜后的 RHEED 图像 ,与清洁的 GaN 衬底的 RHEED 图像(图 1(a))有很大的差异 .图 1(b)的立方点阵可以很清楚地观察到 ,而六方点阵也可以辨认出来 ,原因可能是金膜很薄 ,还没有完全覆盖衬底 .实际上在金膜沉积的最开始阶段(0.1—0.6 nm) ,RHEED 斑点很模糊 ,表明表面处于一种无序状态 .

利用衬底的光电子能谱信号强度随表面金膜厚度的衰减情况可以确定表面金膜的生长模式 .沉积不同厚度金膜的 Ga 3d 芯能级的 SRPES 如图 2 所示 .从图 2 可以看出 ,Ga 3d 强度随着金膜的沉积迅速衰减 ,因而利用 Ga 3d 光电子能谱的信号随着沉积金膜的厚度衰减的经验公式 ,可以从理论上计算

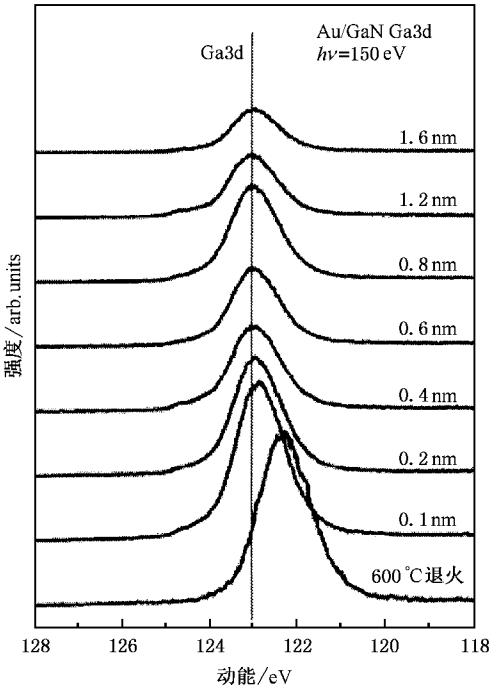


图 2 不同厚度金膜的 Ga 3d 芯能级 SRPES

Au 在 GaN 表面的生长模式 .

一般情况下 ,薄膜生长有三种模式 : Frank-van der Merwe (FM) , Volmer-Weber (VW)和 Stranski-Krastanov (SK) ,即所谓的二维层状生长、三维岛状生长和先层状后岛状生长^[13] .这三种不同的生长模式对应的光电子能谱的信号衰减公式^[10 ,14]如下 :

$$\begin{aligned} I_s/I_0 &= \exp(-t/\lambda) \quad (\text{二维}), \\ I_s/I_0 &= (1-\theta) + \theta \exp(-t/\lambda) \quad (\text{三维}), \\ I_s/I_0 &= (1-\theta) \exp(-q/t) + \theta \exp(-t/\lambda) \quad (\text{先二维后三维}), \end{aligned}$$

其中 t 为膜厚 , λ 为电子衰减长度(亦即平均自由程 MFP) , θ 表示在三维岛状生长之前的表面覆盖率 , q 为形成岛状生长之前的二维生长的膜厚^[15] .电子衰减长度 λ 可用如下公式^[16 ,17]计算 :

$$\lambda = 0.41 \frac{A 10^{24} E_{\text{kin}}}{N_A \rho},$$

其中 A 为原子量 ,单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{kin} 为电子动能 ,单位为 eV ; N_A 为阿伏伽德罗常数 ; ρ 为材料密度 ,单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.同步辐射光子能量为 150 eV 时 ,激发的 Ga 3d 芯能级的电子动能为 123.1 eV .具有这个动能的光电子在 Au 膜中的平均自由程为 0.59 nm .图 3 为 Au/GaN 体系不同生长模式的理论计算和实验所得到的 I_s/I_0 随沉积金膜厚度的变化曲线图 .从图 3 可以看出 ,当金膜厚度在大约 0.4 nm 前 I_s/I_0 下

降得特别快,不符合任何一种理论曲线,金膜厚度在 0.8 nm 之后的实验拟合曲线与理论的三维生长曲线比较相近.这一结果与最近的一些报道^[14,18]比较符合.另一方面,当金膜厚度小于 0.4 nm 时的情况比较复杂,此时 Ga 3d 强度衰减得很快,可能是界面处存在化学反应,产生了复杂的化合物层.这种现象与 RHEED 图反映出来的情况比较一致.金膜厚度在 0.6 nm 前的 RHEED 图比较模糊,可能是表面反应生成的化合物破坏了表面的有序.文献^[12]认为 Au 在 GaN(0001)表面从开始时就是纯粹的二维生长,但是文献^[12]没有考虑生长初期的化学反应.事实上,由于 Au/GaN 界面受到诸如衬底温度、表面清洁情况以及蒸发速率等因素的影响,因此精确描述界面的生长模式需要更进一步精细的实验.

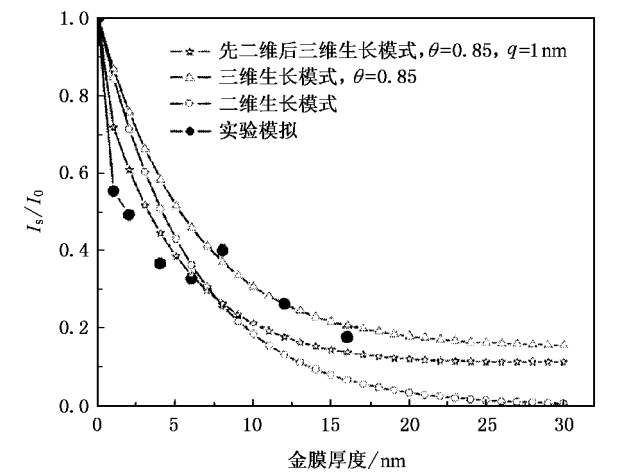


图 3 Ga 3d 芯能级在金膜沉积前后的积分强度比值(I_s/I_0)的理论计算和实验模拟曲线

3.2. 肖特基势垒的形成

图 4 为 Au 4f 芯能级在不同金膜厚度下的 SRPES. 从图 4 可以看出, Au 4f 芯能级偏移 0.4 eV, 当金膜厚度在 0.8 nm 之后谱峰稳定, 显示出体态的 Au 峰特征. 图 5 为利用 24 eV 同步辐射激发的不同厚度金膜的 Au/GaN 体系的价带谱. 根据芯能级的偏移和价带顶(VBM)的位置可以确定 SBH. 事实上, 光电子能谱是研究肖特基势垒的最直接的方法. Tung^[19]介绍了一种用光电子能谱测量 SBH 的方法: $\Phi_b = |E_b| - E_{v-c}$, 对于 GaN, E_b 为沉积金膜后 Ga 3d 到金的费米边的距离, 而 E_{v-c} 为沉积金膜之前的 Ga 3d 到 GaN 价带顶的距离. 或者 $\Phi_b = -|\Delta E_{3d}| + |\Delta E_{VBM-E_F}|$, 其中 $|\Delta E_{3d}|$ 为沉积金膜前后的 Ga 3d

峰位置的偏移量, 而 $|\Delta E_{VBM-E_F}|$ 为 GaN 价带顶到费米边的距离. 从图 2 的 Ga 3d 曲线可以看出, 其偏移量约为 0.7 eV, 而且偏移主要在金膜厚度 0.6 nm 之前. 由图 5 可知, $|\Delta E_{VBM-E_F}| = 2.11$ eV, 因而 $\Phi_b = 1.41$ eV. 我们得到的结果与一些文献相近^[9,20-22]. 目前 Picozzi 等^[23]利用局域密度近似方法计算了理想情况的 Au/GaN 界面, 得到 SBH 的理论值为 1.08 eV. 实验值偏大, 这可能与衬底表面的清洁以及界面复杂的结构有关.

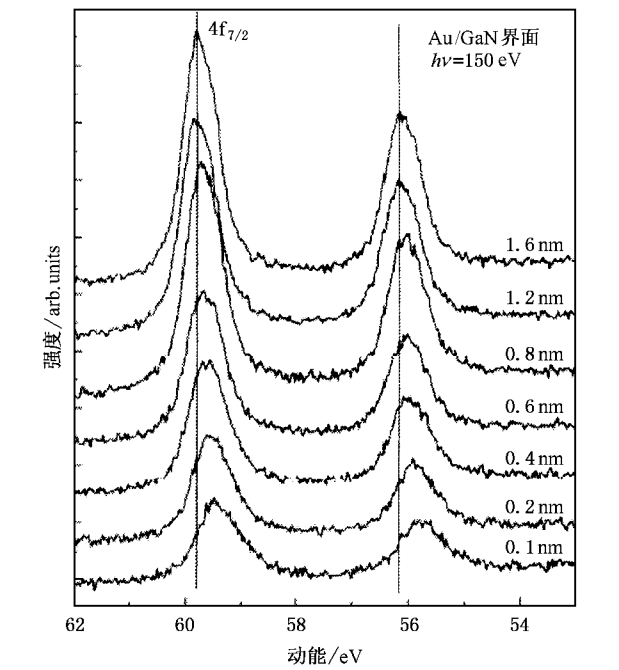


图 4 Au 4f 芯能级随沉积不同厚度金膜的 SRPES

3.3. 初始的化学反应和界面电子结构

从图 5 可以看出, 界面价带主要的谱峰由 A, B, C 组成. 清洁的 GaN 价带峰为 B, 对应的能量为 13.05 eV(动能). 金膜沉积之后, Au 的价带谱峰 A 和 C 在 14.88 和 11.58 eV 附近出现, 而且随着金膜沉积厚度的增加而增强. C 峰在金膜沉积的整个过程中的能量偏移很小(在 0.1 eV 之下), 而 A 峰偏移大约为 0.2 eV, B 峰偏移量最大, 达到 0.6 eV, 而且偏移量主要集中于金膜厚度小于 0.6 nm 的时候, 在 0.8 nm 之后峰位也不再变化. 这个价带谱比 Barinov 等^[24]所得到的谱图要清楚得多, 在他们的报道中谱峰 A 和 B 混在一块难以分辨. 为了进一步研究价带谱峰的偏移机理, 我们用密度泛函理论做了价带计算.

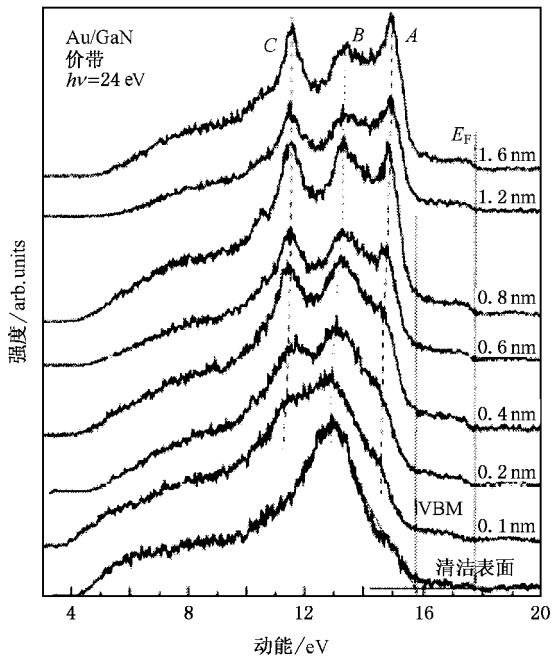


图 5 Au/GaN 界面不同金膜厚度的价带谱

图 6 为利用 LAPW 方法^[25 26]计算得到的 GaN 和 Au 的价带态密度和分态密度.总态密度谱图和光电电子能谱得到的价带谱比较符合,图 5 和图 6 中的峰 A, B, C 互相对应.比较价带谱和计算所得的价带态密度可以看出,清洁的 GaN 价带贡献来自于 Ga 4p 和 N 2p 态,金膜的价带主要由 Au 5d 电子态组成. McGilp 等^[27]从反应热力学的角度证明了 Au/GaAs 界面反应形成 Ga-Au 合金会使得界面熵增加,系统总能减小.因此,我们认为对于 Au/GaN 体系也应该有类似之处.在 Au/GaN 界面形成了 Ga-Au 合金^[28].从图 6 中可以看到 Ga 4p, N 2p 和 Au 5d 的分态密度都有很大的重叠,但是从成键的角度看形成 Au 与 Ga 结合更为有利.事实上,因为 N 原子有 3 个 2p 电子,而 Ga 原子只有 1 个 4p 电子,考虑 Au 5d 电子与 N 2p 电子或者 Ga 4p 电子的相互作用,由于 Au 5d 电子轨道几乎全满,d-p 杂化之后成键态上电子全满,而在反键态上,Au 与 Ga 结合较之 Au 与 N 结合反键态上的电子数要少,因而 Au 与 Ga 结合能量会更低,结合更有利.图 5 显示沉积 Au 膜后 B 峰的位移比 A 峰、C 峰大得多,这是因为 Ga 4p 和 Au 5d 电子态密度在 B 峰的能量位置有更大的叠加,因而化学反应更能在 B 峰的偏移上得到体现.从图 3 中可以看出 Ga 3d 强度衰减的实验点在金膜厚度小于 0.4 nm 时快速下降,不符合任何一种生长模式,这也是界面反应的一个证据.另外,价带和 Au 4f 芯能

级的偏移主要集中在金膜沉积初期,即金膜厚度小于 0.6 nm 的时期.由此可以得出界面化学反应层的厚度为 0.4—0.6 nm.沉积更多的金膜时谱峰 A, B, C 和芯能级都不再移动,同时费米能级处的光发射出现,费米边变得越来越清晰.这表明随着金膜的进一步沉积,界面出现金属化的特征.根据 Ga-Au 固熔体的相图,Au 的镓化物很容易形成^[29],而且 Au-Ga 合金一般有 5 种稳定的相^[30],包括 AuGa, AuGa₂, α -Au_{0.88}Ga_{0.12}, β -Au_{0.78}Ga_{0.22}, γ -Au₉Ga₄, 这些化合物都有可能存在于界面反应层.具体确定界面的 Au-Ga 化合物成分需要作进一步的实验研究.

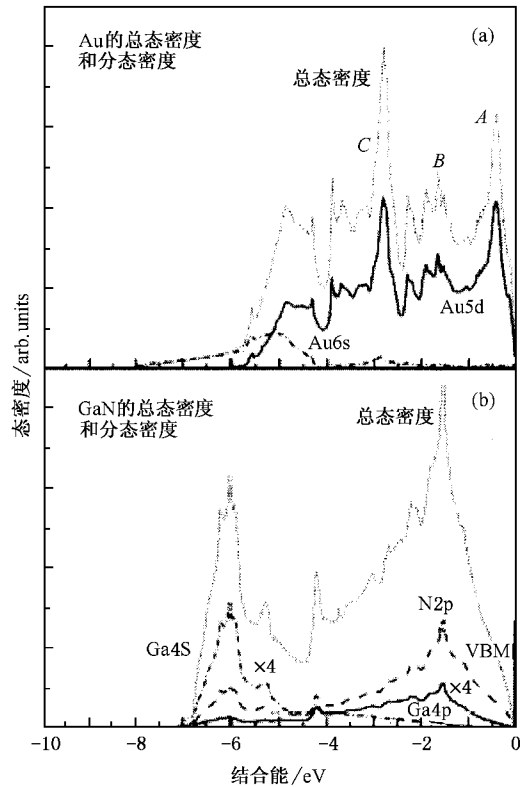


图 6 利用 LAPW 方法计算得到的 Au(a) 和 GaN(b) 的价带态密度和分态密度(其中 Ga 4s 和 Ga 4p 分态密度已放大 4 倍)

4. 结 论

利用 SRPES 研究了 Au/GaN(0001) 体系初始阶段的生长模式、SBH 以及界面电子结构.通过 Ga 3d 芯能级强度随表面金膜沉积衰减的理论模拟,并与实验比较得到在低覆盖度金膜于 GaN 表面时,出现化学反应层,随之出现 Au 的三维模式的生长.另外,利用芯能级和价带顶的相对位置,计算了 SBH,

所得结果与其他文献的计算比较符合. 仔细分析了价带和芯能级谱峰位置随金膜厚度的偏移, 结合 LAPW 理论计算的价带态密度, 指出界面反应形成

Au-Ga 合金, 合金成键的主要贡献来自于 Ga 2p 和 Au 5d 电子.

[1] Ho J K , Jong C S , Chiu C C *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 4491

[2] Kwak J S , Cho J , Chae S *et al* 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* (Part 1) **40** 6221

[3] Wang S H , Mohny S E , Birkhahn R *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3711

[4] Strite S , Morkoc H 1992 *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** 1237

[5] Nakamura S , Mukai T , Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687

[6] Pearton S J , Zolper J C , Shul R J *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 1

[7] He L , Wang X L , Zhang R 1999 *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 1217

[8] Liu Q Z , Lau S S 1998 *Solid State Electron.* **42** 677

[9] Wu C I , Kahn A 1998 *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** 2218

[10] Holloway P H 1975 *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 1418

[11] Rickert K A , Ellis A B *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6671

[12] Sporken R , Silien C , Malengreau F *et al* 1997 *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2** 23

[13] Venables J A 2000 *Introduction to Surface and Thin Film Process* (Cambridge : Cambridge University)

[14] Rickert K , Ellis A B *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6671

[15] Hartlieb P J , Roskowski A , Davis R F *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 732

[16] Briggs D , Seah M P 1990 *Practical Surface Analysis* (Vol. 1) (2 nd ed) (Guildford , Surrey : Wiley)

[17] Seah M P , Dench W A 1979 *Surf. Interface Anal.* **1** 2

[18] Maffei T G , Simmonds M C , Clark S A *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3179

[19] Tung R T 2001 *Mater. Sci. Rep. R* **35** 1

[20] Maffei T G , Simmonds M C , Clark S A *et al* 2000 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **33** L115

[21] Kribes Y I , Harrison I B , Tuck B *et al* 1997 *Semicond. Sci. Technol.* **12** 913

[22] Bell L D , Smith R P , McDermott B T *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1725

[23] Picozzi S , Continenza A , Satta G *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16736

[24] Barinov A , Casalis L , Gregoratti L *et al* 2001 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **34** 279

[25] Blaha P , Schwarz K , Herzig P 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 1192

[26] Blaha P , Sorantin P , Schwarz K *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1321

[27] McGilp J F , McLean A B 1988 *J. Phys. C :Solid State Phys.* **21** 807

[28] Barinov A , Casalis L 2001 *Phys. Rev. B* **63** 085308

[29] Hansen M 1958 *Constitution of Binary Alloys* (New York : McGraw-Hill)

[30] Jayne D T , Fatemi N S , Weizer V G 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 2802

Synchrotron radiation study on Au/GaN(0001) interface with low coverage^{*}

Zou Chong-Wen¹⁾ Sun Bai¹⁾ Wang Guo-Dong¹⁾ Zhang Wen-Hua¹⁾ Xu Peng-Shou^{1)†}
Pan Hai-Bin¹⁾ Xu Fa-Qiang¹⁾ Yin Zhi-Jun²⁾ Qiu Kai²⁾

¹⁾(National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 , China)

²⁾(Institute of Solid State Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China)

(Received 1 November 2004 ; revised manuscript received 10 March 2005)

Abstract

Synchrotron radiation photoemission spectroscopy(SRPES) is used to study the initial growth mode of the gold deposition on the surface of GaN , the Schottky barrier height(SBH) and the electronic structure at the interface of the Au/GaN(0001) system. The results show that at the initial stage chemical reaction exists between the Au and GaN substrate. Over the reaction layer , the growth mode of Au deposition is 3D island mode. The SBH is examined by the SRPES and the result is 1.4 eV , which is consistent with other experiment reports. Analyzing the energy shift of valence band and the Au core level , the interface chemical reaction is confirmed. The theoretical calculation by linear augmented plane wave method gives the density of states. According to the calculation results , the principle of the interface reaction is discussed.

Keywords : synchrotron radiation , photoelectron spectroscopy , Au/GaN ohmic contact , density of states

PACC : 7155D , 7320A , 7340N , 7360D

^{*} Project supported by the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences.

[†] Corresponding Author. E-mail : pshu@ustc.edu.cn