

Au 对 GaP 接触界面形成及其特性

林秀华

(厦门大学物理系, 福建 厦门 361005)

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 借助 X 射线衍射和扫描电子显微镜研究了 Au 和 GaP 接触体系界面特性的温度依赖性. 测量表明, 即使在低于 400°C 温度下界面反应也会生成少量的 Au-GaP 金属间化合物, 它的主要成份是 (GaAu)H, Ga₂Au. 在较高温度 550°C 合金条件下, GaP 化合物表面发生分解, 界面反应增强并伴随着快速的原子间互扩散. 大量 Ga 原子向外迁移进入 Au 膜复盖层. 同时, Au 原子也内扩散进入 GaP 表面, Au-Ga 之间界面反应生成 (GaAu)H, Ga₂Au 和 (GaAu)8O. 实验结果指出, Au 和 GaP 接触界面是一个金属-半导体界面反应层和合金再生层. 它含有 Au、Ga、P 原子. Au-Ga 金属间化合物的形成有助改善 Au 膜机械强度和粘附性. 扫描电子显微镜观察发现, 当合金温度超过 AuGa 共熔温度 470°C, 表面形貌变得粗糙和不均匀. 随着温度上升, M-S 接触界面层微结晶颗粒变大. 在 600°C 下, 微结晶效应显著. 事实上, 这种合金条件无助于欧姆接触制备.

关键词: Au-GaP 接触; 界面反应; X 射线衍射谱; 表面性质

中图分类号: O472 **文献标识码:** A

1 引 言

由 III-V 族化合物半导体制成的光电子器件具有很多优点而广泛地应用于各类电气、电子设备与许多自动化控制系统、精密测量仪器等. 在器件制备工艺技术中, 金属-半导体 (M-S) 接触是十分重要的, 它与接触金属的选择、半导体种类、表面性质及其合金热退火条件密切相关. 例如 InP、GaAs、GaP 等半导体具有较宽的能带间隙, 因此不容易制备良好的欧姆接触. 至今, 已有不少工作报告了在贵金属与 GaAs、InP、InGaAsP 化合物半导体之间界面结构与界面反应^[1-6]. Komatsu 等利用 X 光电子能谱 (XPS) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了 GaP/Au/Au-Zn 系统的微结构, 发现在界面上形成了 AuGa 反应层并含有 Zn 的原子, 在 500°C 合金后界面层是六角 β -AuGa 相^[7]. Brantley 等借助二次离子质谱仪 (SIMS) 研究了在 GaP 表面上 Ga 与 P 的形成, 认为大量 Ga 原子迁移到 M-S 接触表面是通过欧姆接触发生的^[8]. Ginley 等使用原位 X 射线衍射 (XRD) 观测在 N₂ 气氛中, 加热温度大于或等于 438 ± 12°C 而后冷却到 300°C 的 Au/Ni/Au-Ge/GaP (111) 系统, 发现 α -AuGa 相的生成^[9]. 迄今, 对 GaP 化合物 M-S 接触的冶金性质与温度依赖关系的研究还有待深入. 本工作主要利用 XRD 和 SEM 研究 Au/GaP 接触体系界

收稿日期: 1998-12-15; **修订日期:** 1999-06-08

基金项目: 福建省自然科学基金 (E97001) 和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助项目

作者简介: 林秀华 (1942-), 男, 福建永泰人, 硕士研究生导师, 主要从事 III-V 族化合物半导体材料物理与器件物理、工艺技术的研究.

面反应及其随温度的变化,它有助于改进 III-V 族化合物半导体光电器件电极制备工艺。

2 实 验

使用样品是掺 S 的 n-GaP(111)面晶片,施主掺杂浓度为 $N_d \approx 4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。蒸发前,样品在 $5\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$ 溶液中腐蚀 60 秒后用去离子水漂洗,以清除表面氧化层。使用真空蒸发技术在 n-GaP 表面上沉积 Au 膜层。借助带有(液氮)L-N₂冷阱扩散泵抽真空到 $1 \times 10^{-5} \text{Pa}$,蒸发时把 GaP 衬底加热到 200℃,恒温 5 分钟加热 W 丝使 Au 膜熔化;控制时间,使沉积在 GaP 片上金膜厚度约 50nm。合金热处理采取快升温,急冷却于 90%N₂+10%H₂ 混合气氛中,在不同的温度条件下热处理,每次时间恒定 5 分钟。

Au/GaP 接触体系的界面结构和组分测量是用 Rigaku 的 X 射线衍射仪(Model D/Max-RC)Cu 靶 K_α 线($\lambda=0.154 \text{nm}$),加速电压为 40kV、电流为 30mA,测量中固定入射角为 5°,进行 2θ 扫描。使用 HITACHI 的 S-520 型扫描电子显微镜作界面,表面微结构与形貌观察。

3 结果与讨论

为了观察合金后 Au/GaP 接触界面,把 GaP 晶片置于 VG 的 ESCA X 光电子能谱仪(Model LAB- I)中,在 $3 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 真空条件下,进行 Ar⁺溅射(电压 5kV、电流密度 $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)约 6 分钟,然后作 SEM 形貌观察。图 1 分别显示在 400℃、550℃加热温度下两个样品 SEM 形貌图,它显示经不同热处理的 Au/GaP 接触的两个界面微结构。热处理对 M-S 接触性质(界面形成、微结构及其组分变化)产生直接的影响。从金属学观点看来,微合金是基于热作用的物理-化学变化,它经历了升温-恒温-降温的三个阶段。由于温度效应 M-S 接触界面随着快速升温,Au 复盖膜开始熔融收缩,润湿 GaP 表面并发生互扩散。恒温几分钟使 Au/GaP 接触界面进一步共熔。此时,内扩散 Au 原子与向表面偏析的 Ga 原子在共晶液相中化合反应,界面上伴随着新的冶金相生成,同时 GaP 表面重结晶。

图 1(a)、(b)中黑色区域是 GaP 半导体结晶再生区。而灰白色区域显示在界面上

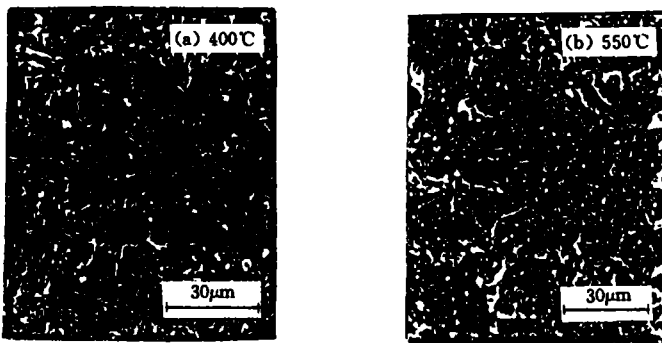


图 1 不同退火温度下 Au/GaP 接触界面的 SEM 显微图 (a) 400℃; (b) 550℃

Fig. 1 SEM micrograph of Au/GaP contact interface at different annealing temperatures.

Au-Ga 金属间化合物生成, 呈弥散无规则的分布, 它已由 X 射线能量色散谱(EDAX)分析所证实的. 从图 1 可见, 在 400℃ 热处理温度下, 灰白色部分占的比例较少, 这说明 Au-Ga 化合物生成物有限; 当热处理温度升至 550℃、超过 Au-Ga 合金(原子比 Au/Ga 1:1)共熔点 470℃ 时, M-S 接触共晶面增大, Au-Ga 原子间化合反应增强, 生成金属间化合物较多, 如图 1(b) 灰白色小岛分布区域较多且密. 当微合金结束, 降温骤冷过程 Au/GaP 接触界面 AuGa 生成物分凝出来, 而 GaP 按原化合物半导体(111)晶向重新结晶.

由 EDAX 测量结果显示, 此时界面主成分由 Au、Ga、P 原子组成的. 值得指出的是, 在合金温度 400℃ 处理的表面均匀平整, 550℃ 处理的表面颗粒较为粗糙如图 2(a), (b) 所示. 如果合金温度太高, M-S 接触体系急冷却时, 容易发生微结晶效应. 这种导致表面微观形貌呈现团状凝聚体结构称为球聚现象, 其结果使 Au/GaP 接触表面变得粗糙, 微晶粒变大. 如图 2(c) 所示.

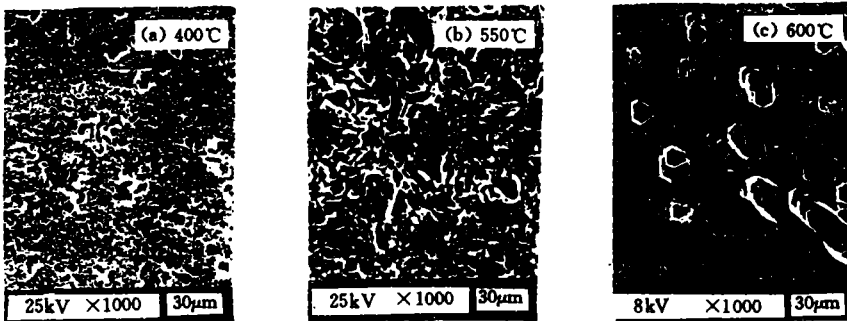


图 2 不同热处理温度下 Au/GaP 接触表面的 SEM 图 (a) 400℃; (b) 550℃; (c) 600℃

Fig. 2 SEM micrograph of Au/GaP contact surface at different treatment temperatures.

事实上, GaP 化合物半导体掺杂浓度、表面状态及其清洗工艺强烈地影响它与金属接触界面的特性. 在一定合金条件下, Au 与 III-V 族化合物半导体接触相互作用影响着界面微结构、组分, 它对温度的依赖性具有相变和化合反应的明显特征. 因为, Au 对 Ga 原子有很强的吸附能力^[10]; GaP 表面热分解、使 Ga 原子外扩散穿过 Au 膜复盖亚层并迁移到界面上与 Au 化合反应, 生成 Au-Ga 金属间化合物随着温度升高而加剧. 为了获得关于 Au 对 GaP 接触界面结构与组分的信息, 分别于 400℃、500℃ 温度下, 同样热处理时间, 进行合金的样品, 借助 XRD 来测量 Au/GaP 接触界面, 得到 X 射线衍射谱如图 3 所示. 表 1、2 分别列出了使用 XRD 测得 Au/GaP 接触界面的晶格面指数、 d (nm) 值等.

由表 1、图 3(a) 可清楚地看到, 400℃ 合金温度下已发生界面反应, 生成冶金相的 Au-Ga 金属间化合物, 如六角结构的 (GaAu)H 衍射峰分别出现在 (110)、(201)、(113) 等晶面上; Ga_2Au 金属间化合物在 (111)、(101)、(511) 和 (333) 晶面上. 随着热处理升温至 550℃, XRD 检测的衍射峰达 14 条, 比 400℃ 退火的样品来得多; 这表明相变生成

物多, 见图 3(b). 根据表 2 测量结果, 经 550°C 热处理的 Au 与 GaP 接触界面层生成的 Au-Ga 金属间化合物有三种形态出现. 如 Ga_2Au 化合物是属于 (111)、(400)、(222) 晶面. 而具六角结构的 (GaAu)H 是属于 (300)、(514)、(302) 晶面; 而斜方结构的 (GaAu)8O 是属于 (101)、(211)、(042) 晶面.

表 1 400°C 热处理 Au/GaP 接触界面的 XRD 测量数值

Table 1 XRD measured date of Au/GaP contact interface treated at 400°C.

Peak No.	2θ (°)	d/nm	Intensity (cps)	hkl	Corresponding to constituent
1	22.74	0.391	51	110	(GaAu)H
2	25.80	0.345	1691	111	Ga_2Au
3	28.52	0.313	97277	201	(GaAu)H
4	28.68	0.311	115303	111	GaP
5	38.44	0.234	418	113	(GaAu)H
6	52.76	0.173	101	101	Ga_2Au
7	58.86	0.159	68873	311	GaP
8	59.02	0.156	10188	222	GaP
9	83.36	0.116	58	511.333	Ga_2Au

表 2 550°C 热处理 Au/GaP 接触界面 XRD 测量数值

Table 2 XRD measured date of Au/GaP contact interface treated at 550°C.

Peak No.	2θ (°)	d/nm	Intensity (cps)	hkl	Corresponding to constituent
1	25.66	0.347	6500	111	Ga_2Au
2	28.34	0.315	131633	111	GaP
3	28.56	0.312	119111	111	GaP
4	29.14	0.306	16770	101	(GaAu)8O
5	39.66	0.277	6848	300	(GaAu)H
6	40.62	0.222	10894	211	(GaAu)8O
7	45.02	0.201	295	302	(GaAu)H
8	52.60	0.174	609	222	Ga_2Au
9	58.42	0.158	7526	311	GaP
10	58.70	0.157	154351	222	GaP
11	60.30	0.153	1243	400	Ga_2Au
12	66.38	0.141	110	400	GaP
13	83.22	0.116	509	042	(GaAu)8O
14	87.72	0.111	368	514	(GaAu)H

XRD 分析指出, M-S 接触层在微合金中发生相变和反应扩散, 生成各种冶金相, 微结构与组分变化与热效应关系紧密. 热处理温度比较高, 促使化合物 GaP 热分解, 晶格产生新的空位与缺陷, 局域无序时可能导致衍射峰强度下降和宽化, 甚至消失, 这从本

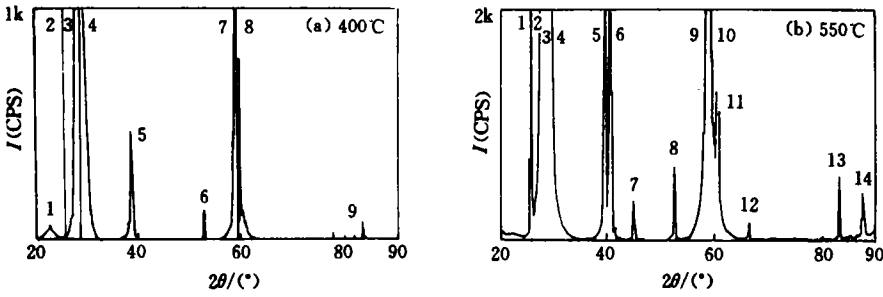


图 3 在不同热处理温度下 Au/GaP 接触界面的典型 XRD 谱 (a) 400°C; (b) 550°C

Fig. 3 Typical XRD spectra of Au/GaP contact interface treated at different temperatures.

工作结果也可得到证实. 如 400°C 下处理样品 2θ 为 22.74°、38.44° 的两条六角衍射峰, 在 550°C 处理的样品中均没有出现. 因为 GaP 表面具有悬键结构、易吸附外来杂质, 表面组分离解随温升而显著, 表面缺陷也随之增多, 它可能成为第二相沉积的核心, 促成其相变成份的变化^[11]. 它为 Au 原子内扩散及其与 Ga 原子化合、相变沉积提供了条件, Au-Ga 金属间化合物在晶界面的聚集, 如图 1 白色小岛所示. M-S 接触界面微结构形态包括相变和晶体再生长两个部分. 显然, 经 600°C 高温热处理的界面微结晶颗粒较大, 表面变得粗糙, 甚至出现部分团状凝聚结晶物^[12]. 这对于制备 III-V 族半导体欧姆接触电极来说, 势必引起 M-S 接触电阻率增大, 影响器件的 I - V 特性与寿命. 因此, 控制适宜的合金热处理条件尤其重要. 大量实验结果指出, 在 n-GaP(掺杂施主浓度 $N_d \approx 4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 上使用掺有一定施主杂质 Au-Si 或 Au-Ge 合金作电极材料控制微合金温度应在 550°C 左右为宜.

4 结 论

Au/GaP 接触界面具有强烈的温度依赖性. 界面形成包括从一相到另一相的物质传输, 即原子间互扩散与迁移, 两相间化合反应生成 Au-Ga 金属间化合物以及 GaP 半导体的重结晶.

经 400°C 热处理 Au/GaP 接触界面是一个含有 Ga_2Au 和六角 GaAu 反应物的合金再生长层. 在 550°C 合金温度下 M-S 界面处于熔融共晶, Au-Ga 反应物生成物增多, 界面微结晶颗粒变大, 表面形貌显得粗糙, 甚至出现部分球聚现象. 为了获得具有良好的 M-S 欧姆接触, 控制适宜的合金条件(温度与时间)是至关重要的.

致谢 感谢江炳熙、黄启圣教授予以有益的讨论.

参 考 文 献

- [1] Christou A. Solid-st. Electronics, 1978, 22:141.
- [2] Lindau I, Skeath P R, Su C Y *et al.*, Surf. Sci., 1980, 99:192.
- [3] Kuphal E. Solid-St. Electronics, 1981, 24:69.
- [4] Relling E, Botha A P. Appl. Surf. Sci., 1988~1989, 35:380.

- [5] Chun S N G, Dantremont-Smith W C, Sobers R G. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**:884.
- [6] Li Bingzhen, Wang Yutian, Zhuang Yan. *Chin. J. Semicond.*, 1998, **19**(5):399 (in Chinese).
- [7] Komatsu S, Nakahashi M, Koike Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, **20**(3):549.
- [8] Brantley W A, Schwartz B, Keramidas V G *et al.*, *J. EL. Soc. ; Solid-st. Sci. and Technol.*, 1975, **122**(3):434.
- [9] Ginley R A, Chung D D L, Ginley D S. *Solid -st. Electronic*, 1984, **27**(2):137.
- [10] Piotrowska A, Guivarch A, Pelous G. *Solid -st. Electronic*, 1983, **26**(3):183.
- [11] Hsu J T, Huang T S, Hon M H. *J. Crystal Growth*, 1989, **94**(2):365.
- [12] Lin Xiuhua. *Chin. J. Lumin.*, 1998, **19**(2):102 (in Chinese).

INTERFACE FORMATION AND PROPERTIES IN Au CONTACT TO GaP

LIN Xiuhua

(*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(*State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

Abstract

The temperature dependence of interface characteristics in Au/GaP contact system has been studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The measurements show that even at temperature below 400°C the interface reaction will form a little amount of Au-Ga inter-metallic compound. Its main constituents are (GaAu)H, Ga₂Au. In the case of alloying at a higher temperature 550°C the surface of GaP compound has decomposed. The interface reaction is enhanced accompanying by rapid atomic inter-diffusion. Extensive out-migration of gallium atoms into gold film overlay and penetration of gold atoms into the GaP layer have been observed. The chemical reaction between Au-Ga occurs and form (GaAu)H, Ga₂Au and (GaAu)₈O etc. These experimental results suggest that the interface between the Au layer and GaP is a metal-semiconductor interfacial reaction and alloying re-growth layer, which contains Au, Ga and P atoms. The Au-Ga inter-metallic compounds can contribute to the improvement of mechanical strength and the adhesion of Au film. The SEM observation indicates that as alloying temperature exceeds the Au-Ga eutectic temperature 470°C, the surface morphology of M-S contact becomes rougher and more inhomogeneous. With rising the temperature, the microcrystal grains of interface layer become larger. At 600°C, the micro-crystallization effect is obvious. In fact, the alloying condition is not favorable to the of ohmic contact fabrication.

Key words: Au contact to GaP; interface reaction; XRD spectra; surface property