

# MBE Al/GaAs 界面反应和 真空热处理效应

钟战天 陈宗圭 邢益荣 孙殿照 沈光地

(中国科学院半导体研究所)

1985年2月11日收到

利用分子束外延(MBE)设备生长了Al/GaAs(100)肖特基结。通过C-V和I-V电学特性测量看到,肖特基势垒高度随热处理温度上升而增高( $\leq 450^{\circ}\text{C}$ )。同时利用AES和XPS表面分析技术以及喇曼散射光谱研究界面结构、化学反应以及热处理引起的互扩散。实验结果表明,在富As的MBE GaAs(100)-C(2×8)表面上淀积Al而形成的界面存在AlAs化合物;在较高的温度( $\geq 450^{\circ}\text{C}$ )下热处理,加剧了界面中的化学反应,并导致元素的互扩散,从而破坏了理想的突变结,使电学性能变差;还鉴别出由于Al进入GaAs层中置换Ga而形成 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 固溶体。

## 一、引言

Al-GaAs(100)接触所形成的肖特基结对于诸如微波混频器、场效应管、CCD等器件和正在发展的GaAs大规模集成电路是至关重要的。通常在制作肖特基结之前,半导体表面曾暴露于大气而沾污。我们采用分子束外延技术,在超高真空下生长GaAs外延层,紧接着在原位外延Al单晶层得到理想的肖特基接触,从而排除氧和其它杂质的沾污。

我们除了用电学方法测试Al/GaAs(100)肖特基结的性能外,还应用表面分析技术(AES和XPS)和喇曼光谱研究界面性质。这种综合性分析方法有助于了解器件的电学性能与界面反应和结构之间的联系,从而在设计和制造半导体器件中会有所帮助。界面反应一直引起人们的重视,有人在GaAs(110)面上淀积Al薄膜时,发现界面处形成AlAs层<sup>[1,2,3]</sup>。我们在Al和富As的GaAs(100)界面处同样观察到AlAs化合物,并且发现Al原子进入GaAs外延层后置换Ga原子而形成固溶体 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 。另外,热处理过程将影响肖特基结电学性能,加剧界面元素的内扩散和界面反应,以致肖特基势垒高度随热处理温度而增大。

## 二、实验

在本实验室和沈阳科仪厂共同研制的分子束外延设备上生长的Al/GaAs(100)结构如图1所示。选用掺Te的n<sup>+</sup>-GaAs(100)衬底,纯As(6N)、纯Ga(6N)和纯Al(6N)作分子束源材料。外延生长前,衬底经过化学机械抛光,以及有机溶剂和去离子水冲洗,

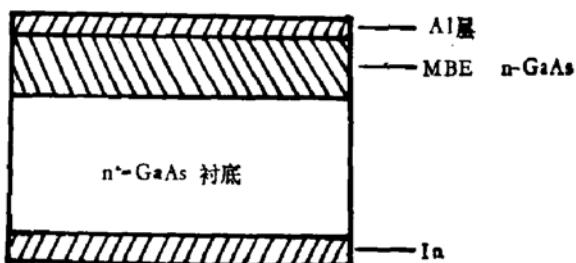


图1 Al/GaAs 样品结构示意图

再用  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 7:1:1$  溶液进行化学腐蚀。去离子水冲洗并吹干后，立刻用 In 将衬底粘到 Mo 块上，送入超高真空生长室。在一定 As 蒸气压下加热衬底达  $580^{\circ}C$  时，就去除表面的氧化层和吸附在表面的一些杂质，获得清洁的生长表面，同时 In 与  $n^{+}$ -GaAs 衬底形成较好的欧姆结。为了获得理想的 Al-GaAs 结构，首先分子束外延约 1 微米厚的 Si 掺杂  $n$  型 GaAs 层，其生长条件是：衬底温度为  $580-680^{\circ}C$ ， $As/Ga$  速流比为 5—10，生长速率为 1 微米/小时。RHEED 观察外延层表面证实为富 As 的 GaAs (100)-C(2×8) 结构。采用霍尔效应方法得到 MBE 外延层的载流子浓度为  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。GaAs 外延结束 1 小时后，被外延的衬底冷却至  $\sim 50^{\circ}C$ ，As 蒸气压小于  $1 \times 10^{-6}$  托，在原位对富 As 的 GaAs(100) 表面上分子束外延 Al 膜。其生长速率为  $40 \text{ \AA}/\text{分}$ ，Al 膜厚度为  $1200 \text{ \AA}$ ，RHEED 观察 Al 膜为单晶结构。样品热处理是在真空中进行，热处理温度为  $350^{\circ}C$  和  $450^{\circ}C$ ，时间均为 30 分钟。

从 MBE 生长室中取出 Al/GaAs 结构片子，把它分成两半。一半片子立刻送入 PHI-550 电子能谱仪真空中，另一半片子进行 Al 膜光刻，制成直径为  $500 \mu\text{m}$  和  $700 \mu\text{m}$  两种圆形 Al 膜肖特基二极管。

我们用  $I-V$  和  $C-V$  测量系统地进行了肖特基结电学性能的研究。 $I-V$  的电流测量是用 M194  $\mu\text{A}$  表和 TR-B4M 型振动静电计进行，其精度达  $\pm 1\%$ 。 $C-V$  测量中，采用 Boonton 76A 电容计测量结电容，测量精度优于  $10^{-3} \text{ pF}$ 。样品的光学测量是在 JY-T800 型激光喇曼光谱仪进行。采用近  $180^{\circ}$  背散射组态，光源是 Ar 离子激光器的  $4880 \text{ \AA}$  线。AES 和 XPS 测量是采用 PHI-550 电子能谱仪，在  $2 \times 10^{-9}$  托高真空中进行。用 AES 测量时，入射电子束能量为  $5 \text{ keV}$ ，束流为  $3 \mu\text{A}$ 。 $Ar^+$  离子溅射电压为  $2 \text{ kV}$ ，束流为  $1.35 \mu\text{A}$ 。XPS 激发光源采用 MgK $\alpha$  的 X 射线，通过能量选  $50 \text{ eV}$ ，信号集累次数为 30—50。我们还测量纯金样品，以  $4f_{7/2}$  金峰作为标准峰。

### 三、结果与讨论

#### 1. 肖特基结电学性能随热处理温度的变化

我们对未经热处理以及经过  $350^{\circ}C$  和  $450^{\circ}C$  真空热处理的 MBE 肖特基结进行了电学测量。在  $C-V$  测量中，肖特基势垒高度通过耗尽层中微分电容作外加反向电压的函数求出， $I-V$  方法测量的势垒高度是用热电子发射理论公式计算得到，其结果列于表 1 中。两种测量方法都表明，经过热处理的界面肖特基势垒增高，这与 Johnson 等人<sup>[4]</sup>和

表 1

热处理温度		室温	350°C	450°C
势垒高 度(eV)	C-V	0.78	0.90	1.1
	I-V	0.62	0.68	0.73

Thorwald 等人<sup>[3]</sup>的结果一致。对未经热处理和 350°C 热处理的肖特基结的  $e^{-2}$  与  $V$  成线性关系，其理想因子为 1.05。而热处理温度达到或超过 450°C 时，肖特基结的 C-V 和 I-V 特性变坏，反向漏电流增加，理想因子  $n$  变大。

## 2. 界面组分分布及其热处理引起互扩散

用俄歇电子能谱仪测量了不同热处理的 MBE Al/GaAs 结构的组分。图 2 表示界面处 AES。图中箭头所示处没有 O 和 C 峰，即界面区不存在 O 和 C 等杂质元素。这说明分子束外延技术制造的肖特基结是没有杂质夹层的理想结。而一般方法制成的肖特基结，由于半导体表面曾在空气中暴露，而表面氧化和沾污，因此界面处存在氧等杂质<sup>[4]</sup>。

图 3 表示不同温度热处理样品的组分深度分布。通过  $\alpha$  台阶描绘仪确定  $\text{Ar}^+$  离子溅射速率：对于 Al 膜是  $\sim 60 \text{ \AA/min}$ ，对

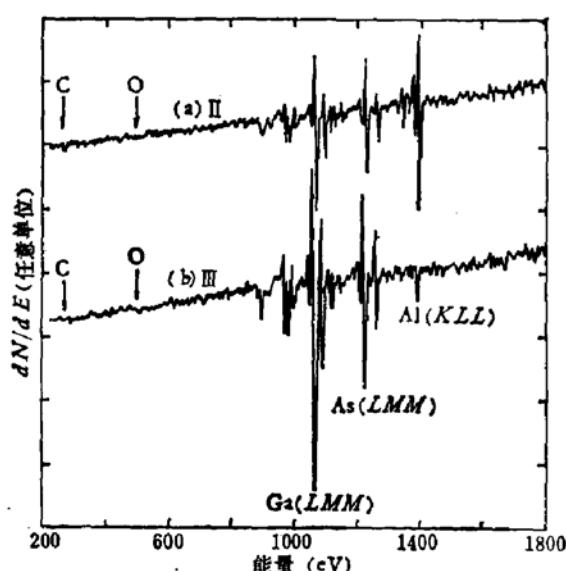


图 2 MBE Al/GaAs(100) 界面处的 AES。谱(a)和(b)分别在靠近 Al 膜 (II 处)和 GaAs 外延层一边 (III 处)的界面附近测量

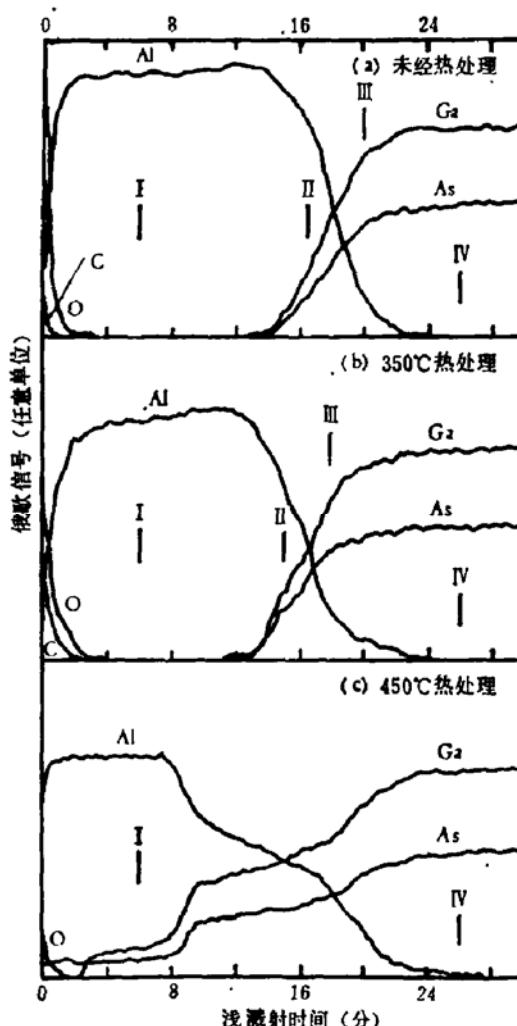


图 3 不同温度热处理 Al/GaAs 结构的组分深度分布

于 GaAs 外延层是  $\sim 30 \text{ \AA/min}$ 。我们从图 3 中看到,未经热处理的样品,界面处元素分布是十分陡峭的(图 3(a))。经过  $350^\circ\text{C}$  热处理的样品没有明显的元素互扩散效应,界面处元素分布还是很陡,只是界面过渡区向 Al 层扩展了约  $30\text{--}60 \text{ \AA}$ (图 3(b))。同片制造的肖特基二极管的  $I-V$  特性仍然很好。然而,对于  $450^\circ\text{C}$  热处理的样品,元素 Ga 和 As 几乎外扩散到整个 Al 层中,Al 元素内扩散到外延 GaAs 的表层中(图 3(c))。Al 和 GaAs 明显的互扩散破坏了理想突变结,导致了肖特基结电学性能恶化。因而,我们用分子束外延技术制造 Al/GaAs(100) 肖特基结的工艺过程中,要注意片子所经受的温度不要超过  $450^\circ\text{C}$ 。

### 3. 界面反应

金属-GaAs 界面化学反应对其肖特基结的稳定性和可靠性是重要的。Al 同 Au 和 Cr 等金属一样能与半导体 GaAs 起化学反应,使 GaAs 有分解的趋向<sup>[1]</sup>。用于化学分析的 XPS 能有效地提供化学键的信息。为此,我们对不同温度热处理样品中的 I-IV 处剖面进行了 XPS 的测量,如经过  $350^\circ\text{C}$  热处理样品测试结果由图 4 所示。我们测量出界面区中(II-III 处) As3d 与 Ga3d 峰结合能之差为  $22.00\text{eV}$ ,这与 GaAs 外延层中(IV 处)一样,说明 As3d 和 Ga3d 芯能级并没有化学位移。在界面区测得 Al2p 芯能级和 Ga3d 芯能级的结合能之差  $\Delta E_b$  为  $54.31\text{eV}$ 。Waldrop 等人<sup>[6]</sup>在研究 MBE AlAs-GaAs 异质结时,测量出 XPS 谱中这两个峰的  $\Delta E_b$  为  $54.25\text{eV}$ ,与本文结果相近。这说明

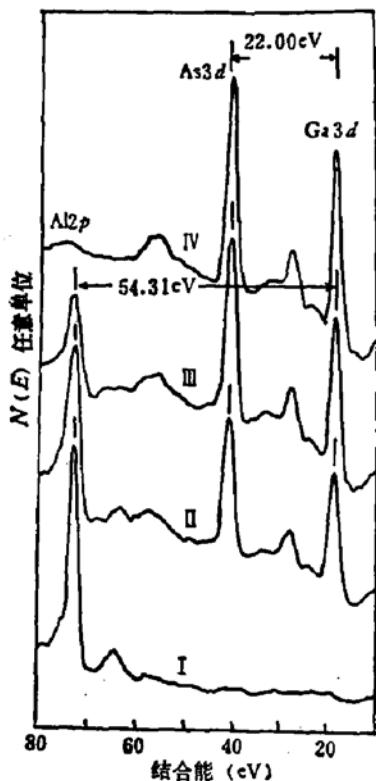


图 4 MBE Al/GaAs(100) 结构的芯能级谱。谱 I 至谱 IV 的剖面位置如图 3 所示: 谱 I 在 Al 膜中测量, 谱 II 和谱 III 分别属于靠近 Al 膜和 GaAs 的界面区内, 谱 IV 属 GaAs 层中。

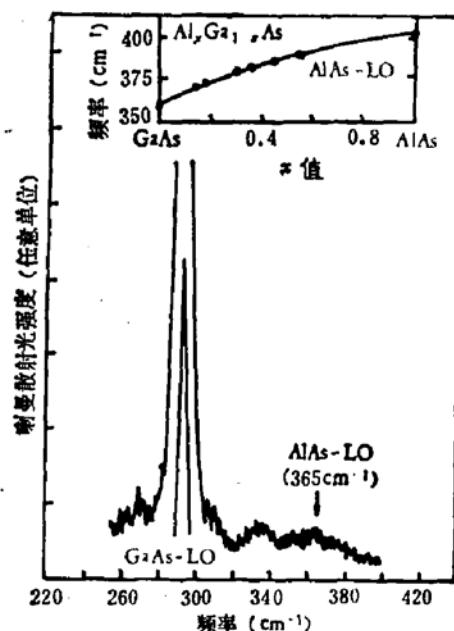
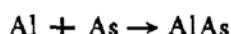
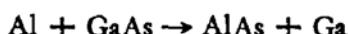


图 5 界面内扩散后含有 Al 原子的 GaAs 外延层的喇曼光谱  
上面插图是  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  固溶体的类 AlAs 的纵光子声子模 (LO) 频率与组分  $x$  的关系<sup>[1]</sup>

MBE Al/GaAs(100) 界面处存在 AlAs 化合物。界面化学反应形成 AlAs，还可以观察 Al $2p$  峰的位移得到证实，我们在含有 Al $2p$  峰和标准 Au $4f_{7/2}$  峰的芯能级谱中（扫描范围为 65—85 eV），测量出界面区的 Al $2p$  峰向高结合能位移了 0.60 eV。Al $2p$  峰向高结合能移动从图 4 中也可看到，并且与 Kahn 等人<sup>[3]</sup>在研究 Al 与 GaAs(110) 界面时的结果一致。由于 As 元素的电负性(2.0)比 Al 元素(1.5)大，Al 和 As 发生化学反应形成 Al-As 键时，Al 原子将有电荷转移，因而 Al 的芯能级结合能变大。Al-GaAs(100) 界面反应形成的 AlAs 化合物存在两类化学反应：一类是 Al 原子同 MBE GaAs(100)-C(2×8) 表面上的富裕 As 原子直接化合：



另一类是 Al 与 GaAs 替位反应：



通常认为 Al 进入 GaAs 层中取代 Ga 而形成 AlAs<sup>[2-4]</sup>，这只有 Al 原子完全取代 As 周围的 4 个 Ga 原子后才会发生，正如以上界面区的替位反应。事实上，进入 GaAs 层中的 Al 原子是部分地取代 Ga 而形成  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  固溶体。为了证实这点，我们采用喇曼散射光谱的测试手段。测试结果表明，这种光学测量是鉴别何种 Al-Ga 替位反应的一种行之有效的方法，而 XPS 测量是难于鉴别的。用化学腐蚀的方法去除 MBE Al/GaAs 片子最上层的 Al 膜，留下的部分作为光学测量的样品。喇曼谱仪激光束入射到此样品中，得到的喇曼光谱如图 5 所示。图中频率为  $292\text{cm}^{-1}$  的主峰是类 GaAs-LO 模，频率为  $365\text{cm}^{-1}$  的弱峰是类 AlAs-LO 模。而靠近主峰的小峰（频率约  $330\text{cm}^{-1}$ ）还未查清是什么峰。Kim 等人<sup>[7]</sup>在研究  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  固溶体的长波长光学声子模频率的组分  $x$  关系时发现，模频率随  $x$  值增大而增大。例如，当组分  $x$  值增大到 1（即 AlAs 化合物）时，类 AlAs-LO 模频率达到  $400\text{cm}^{-1}$  左右，如图 5 上面的小插图所示（其中实线和圆圈是 Kim 等人的理论计算曲线和实验点）。我们从图 5 中看到，类 AlAs-LO 峰位于  $365\text{cm}^{-1}$  频率处，并且频率为  $400\text{cm}^{-1}$  处不存在任何峰。这说明 Al-Ga 替位反应仅形成固溶体  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x < 1$ )，并没有生成 AlAs 化合物 ( $x=1$ )。Al 在 GaAs 中扩散系数很小，即使在  $450^\circ\text{C}$  较高温度热处理时，也只有少量 Al 原子进入 GaAs 的表层中。从图 3(c) 表示的组分深度分布，可粗略地估计出  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  固溶体处于  $200\text{\AA}$  左右厚度的 GaAs 表面层中。

#### 四、结 论

通过以上电学、光学和表面分析技术的综合测量分析，得到如下的结论：

1. 利用分子束外延技术能够获得无氧化物和其它杂质夹层的理想肖特基结。
2. 热处理温度高于  $450^\circ\text{C}$  时，金属和半导体界面发生明显的元素互扩散，Ga 和 As 几乎外扩散到整个 Al 层中，于是导致肖特基结电学性能的恶化。因此在制造肖特基二极管过程中要避免较高温度。
3. 富 As 的 MBE GaAs(100)-C(2×8) 表面上淀积 Al 时将发生界面反应，在界面

区生成 AlAs 化合物。热处理界面将加剧界面反应和增加肖特基势垒高度。

4. 内扩散到 GaAs 中的 Al 原子部分地取代 Ga 而形成  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  固溶体。

本实验中的喇曼光谱测量得到汪兆平和韩和相同志的帮助,特此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] J. R. Waldrop and R. W. Grant, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 630 (1979).
- [2] R. Z. Bachrach, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 1340 (1978).
- [3] A. Kahn, J. Carelli, D. Kanani, C. B. Duke, A. Paton, and L. Brillson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 331 (1981).
- [4] N. M. Johnson, T. J. Magee, and J. Peng, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 838 (1976).
- [5] Thorwald G., Andersson, Stefan, P. Svensson, and Gunnar Landgren, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1(2)**, 361 (1983).
- [6] J. R. Waldrop, S. P. Kowalczyk, R. W. Grant, and D. L. Miller, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 573 (1981).
- [7] O. K. Kim, and W. G. Spitzer, *J. Appl. Phys.* **50**, 4362 (1979).

## Interface Reactions and Vacuum Annealing Effects of MBE Al/GaAs

Zhong Zhantian, Chen Zonggui, Xing Yirong,  
Sun Dianzhao and Shen Guangdi  
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

### Abstract

Al/GaAs(100) schottky barrier contact has been grown by molecular beam epitaxy (MBE).  $C-V$  and  $I-V$  characteristic measurements have shown that schottky barrier height increases as elevating the annealing temperature ( $\leq 450^\circ\text{C}$ ). Raman scattering spectra as well as surface sensitive techniques of AES and XPS are used to investigate the interface structure, chemical reaction and interdiffusion induced by annealing. It has been shown that AlAs exists in the interface prepared by depositing Al on the MBE As-rich GaAs(100)-C(2×8) surface. At elevated temperature ( $\geq 450^\circ\text{C}$ ), the interface reaction and element interdiffusion are promoted, therefore the abrupt junction is destroyed and its electric characteristics are influenced. We have also identified the solid solution  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  in the interface near the GaAs layer, due to Al-Ga exchange reaction.