

表面处理对 p-GaN 欧姆接触的影响

郭德博^{1,†} 梁 萌¹ 范曼宁¹ 师宏伟² 刘志强¹ 王国宏¹ 王良臣¹

(1 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2 河北科技师范学院数学物理系, 秦皇岛 066004)

摘要: 分别用稀盐酸、王水以及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理 p-GaN 表面, 通过测试样品表面 O1s 的 X 射线光电子能谱 (XPS), 比较了这些溶液去除 p-GaN 表面氧化层的能力; 在经不同溶液处理后的样品表面, 以相同的条件制作 Ni/Au 电极, 并测试其与 p-GaN 的比接触电阻, 结果表明经稀盐酸处理后的样品表面, 由于其氧含量较高, 不能与 Ni/Au 形成良好的欧姆接触, 而经王水和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理后的 p-GaN 表面, 能与 Ni/Au 形成良好的欧姆接触; 最后, 通过比较样品表面的 Ga/N 原子浓度比, 探讨了王水处理 p-GaN 表面能够形成良好欧姆接触的原因.

关键词: GaN; 欧姆接触; 圆形传输线模型

PACC: 7340N

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)11-1811-04

1 引言

GaN 是一种具有较宽的直接带隙半导体材料, 由于 p 型 GaN 的获得^[1,2], 使其被成功地应用于发光器件的制备^[3,4]. 然而对于一个好的器件, 高质量的欧姆接触是至关重要的, 因为如果金属与 GaN 的接触电阻较大, 则必然会导致高的电压降, 从而影响器件的性能. 对于 n 型 GaN 来说, 其上的电极制备不是问题, 目前广泛采用 Ti/Al 基合金体系, 可获得比接触电阻在 $10^{-6} \sim 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 范围的欧姆接触^[5]. 但是, 对于 p 型 GaN 来说, 要获得较低的比接触电阻却是一个难题. 这主要是由以下两个原因所致^[6]: 首先是对于 p 型 GaN, 很难获得大于 10^{18}cm^{-3} 的载流子浓度; 其次是 p 型 GaN 的功函数大约为 7.5eV, 而功函数大于 7.5eV 的金属或金属体系十分有限. 清洁的半导体的表面具有化学活性, 容易吸附其他原子, 从而在其表面形成一层氧化层. 研究表明, 半导体表面的氧化层对载流子的输运起阻碍作用^[7-9]. 经 MOCVD 外延后的 GaN 表层, 其主要成分是 GaO_x 以及吸附的碳. Ishikawa 等人^[10] 计算表明: GaN 表面厚度为 2nm 的氧化层, 可以使肖特基势垒增加 0.2~0.3eV. 由此可见, GaN 表面的污染层对欧姆接触的影响很大, 因此, 在淀积金属之前, GaN 的表面预处理是十分必要的.

目前, 用于去除 p-GaN 表面氧化层常用的溶液有: 稀盐酸、王水以及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液等. Lin 等人^[11] 研究发现, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 处理 p-GaN 表面, 可以有效

地去除其表面氧化层, 从而降低 Ni 与 p-GaN 的肖特基势垒; Kim 等人^[12] 用王水处理 p-GaN 表面, 使得 Pd/Au 与 p-GaN 的接触电阻降低了 2 个数量级; 而 Jang 等人^[13] 在实验中则用稀盐酸去除 p-GaN 表面的氧化层; Chen 等人^[14] 采用电解盐酸溶液处理 p-GaN, 则得到 $6.1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的比接触电阻. 不同的溶液对 p-GaN 表面的氧化层都有腐蚀作用, 但是究竟哪一种更有效, 却没有相关报道. 针对这一问题, 作者分别用稀盐酸 ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$)、王水以及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理 p-GaN 表面, 比较了各种溶液去除 p-GaN 表面氧化层的能力; 随后, 在不同溶液处理后的 p-GaN 上, 制作 Ni/Au 电极, 通过计算其比接触电阻, 比较了不同溶液对 Ni/Au 与 p-GaN 之间接触特性的影响. p-GaN 表面的氧含量, 用 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行测试, 接触电阻的测量采用圆形传输线模型 (CTLTM).

2 实验

实验所用的 GaN 外延片是采用金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 技术, 在蓝宝石上生长得到的. 其生长过程为: 首先在蓝宝石衬底上, 低温生长一薄层核层, 接着依次高温生长 $1\mu\text{m}$ 厚的非掺杂 GaN 和厚度为 $1\mu\text{m}$ 掺 Mg 的 GaN. 生长后的样品在 750°C 氮气环境下快速退火 4min, 以激活 p 型 GaN. 通过霍尔方法测得 p-GaN 层的空穴浓度为 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

在淀积金属前, 先利用丙酮、无水乙醇及去离子

† 通信作者. Email: guodebo@semi.ac.cn

2007-05-12 收到, 2007-07-01 定稿

水超声清洗,以去除 GaN 表面的有机溶剂油污,然后分别用稀盐酸(HCl : H₂O = 1 : 1)、沸腾的王水(HCl : H₃NO₃ = 3 : 1)以及(NH₄)₂S 溶液浸泡 5min,以去除 GaN 表面的氧化层,最后用大量的去离子水冲洗并用氮气吹干.样品表面的氧含量用 X 射线光电子能谱进行检测,用圆形传输线模型^[15]测量比接触电阻.实验过程中,欧姆接触的制作采用相同的工艺条件,首先经光刻制作测试图形,然后用电子束蒸发方法,在不同溶液清洗的外延片上,依次淀积 5nm Ni 和 5nm Au,最后经剥离形成测试图形,退火在快速合金炉中进行,退火条件为:空气气氛中 500℃ 合金 5min.测试图形中圆环的间距分别为 10,20,30,40,50 和 55μm,不同间距圆环间的总电阻由下式决定:

$$R_t = \frac{R_{sh}}{2\pi} \times \left[\ln \frac{R}{r} + L_t \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right) \right]$$

其中 R_{sh} 为 p-GaN 的面电阻; R 和 r 分别为外圆和内圆的半径; L_t 为传输线长度.根据测量的总电阻 R_t 与 $\ln(R/r)$ 之间的关系,利用最小二乘法线性拟合得到直线的斜率,由此可得到 R_{sh} ,从 $\ln(R/r) = 0$ 处的截距可以得到 L_t ,至此可以通过下式计算接触电阻 ρ_c :

$$L_t = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{sh}}}$$

3 结果与讨论

为了对比不同溶液去除样品表面氧化层的能力,采用 XPS 对样品表面的氧含量进行了测试.图 1 为经不同溶液处理后,样品表面 O 1s 的 XPS 谱线.从该图可以看到,未经腐蚀处理的样品(as grown GaN)表面的 O1s 峰较高,表明原始 GaN 表

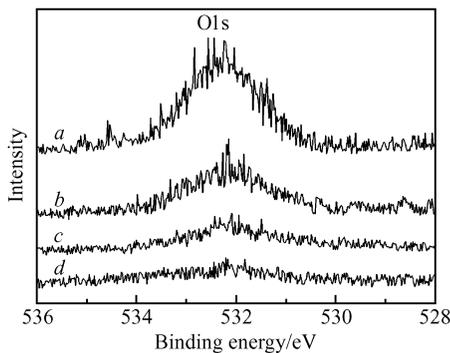


图 1 O1s 的 XPS 谱 a: 未经处理的样品; b: 稀盐酸处理后的样品; c: (NH₄)₂S 溶液处理后的样品; d: 王水处理后的样品
Fig.1 XPS spectra of O1s a: As-grown p-GaN; b: HCl treated sample; c: (NH₄)₂S treated sample; d: Aqua regia treated sample

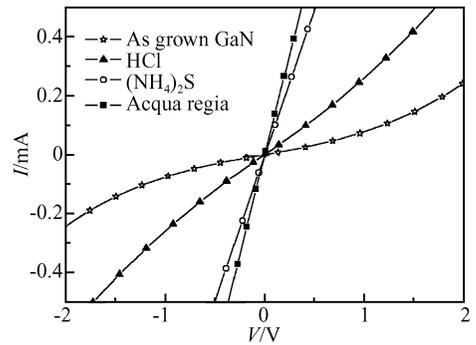


图 2 不同溶液处理后样品的 I-V 特性
Fig.2 I-V characteristics for different solution treated samples

面的确存在一层氧化层;样品经稀盐酸处理后,O1s 峰有所降低但还明显存在,这说明稀盐酸不能有效地去除 GaN 表面的氧化层;而经沸腾的王水和(NH₄)₂S 漂过的样品,O1s 峰明显降低,说明这两种溶液对 p-GaN 表面的氧化层有明显的腐蚀作用.

图 2 为不同溶液处理后样品的 I-V 特性曲线.从该图可以看到,未经腐蚀处理的样品,其 I-V 曲线呈明显的非线性特征,这表明在金属电极与 p-GaN 之间存在肖特基势垒.经 HCl 处理后的样品其 I-V 特性近似呈线性特征,而经王水和(NH₄)₂S 处理后的样品,其 I-V 特性转变为完全的线性欧姆接触特征,说明经王水与(NH₄)₂S 溶液处理后,在金属电极与 p-GaN 间形成了欧姆接触.

为了测试经不同溶液处理后金属电极与 p-GaN 表面的比接触电阻,在每个样品的 CTLM 测试图形上测得了不同间距圆环的总电阻,图 3 给出了测得的总电阻与 $\ln(R/r)$ 的关系.根据图 3 中的测试结果,经拟合计算得到了不同溶液处理后,p-GaN 与 Ni/Au 的比接触电阻.表 1 即为计算结果,从该结果来看,采用稀盐酸清洗 p-GaN 表面,只能使其与 Ni/Au 的比接触电阻略有降低,而采用

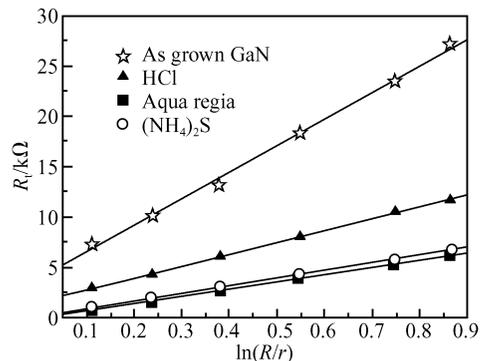


图 3 不同溶液处理后样品的 R_t 与 $\ln(R/r)$ 的关系
Fig.3 Dependence of R_t on $\ln(R/r)$ for different solution treated samples

表 1 不同溶液处理后样品的比接触电阻

Table 1 Specific contact resistances of different solution treated samples

Solution for surface treatment	Specific contact resistances/ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
As-grown GaN	8.3×10^{-2}
Dilute HCl	3.2×10^{-2}
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	5.2×10^{-4}
Aqua regia	4.8×10^{-5}

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液和王水处理样品,可以得到较低的比接触电阻.综合 XPS 的结果可知,由于稀盐酸不能完全去除 p-GaN 表面的氧化层,因此用它处理样品,不能得到较低的比接触电阻;然而,由于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液与王水可以有效地腐蚀样品表面的氧化层,因此可以获得理想的欧姆接触.值得注意的一点是,用王水处理后的样品,与 Ni/Au 的比接触电阻比用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理后的还低.也就是说,用沸腾的王水处理样品更为有效.

为了探究其原因,通过 XPS 谱计算了 p-GaN 表面的 Ga/N 原子浓度比,图 4 为计算结果.结果表明,用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液与王水清洗的样品表面, Ga/N 原子浓度比分别为 0.68 和 0.59,这表明用这两种溶液清洗的样品,会在样品表面产生 Ga 空位,而且用王水清洗后的样品表面存在更多的 Ga 空位.研究表明,在 GaN 中 Ga 空位的行为相当于受主^[16],用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 和王水溶液处理后的样品, Ga 空位的产生相当于增加了 p-GaN 表面空穴的浓度,因此 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 和王水溶液处理 p-GaN 表面可以获得较低的比接触电阻.然而对于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液,通过去除 p-GaN 表面的本征氧化层而形成 Ga 空位,致使 p-GaN 表面的 Ga/N 原子浓度小于原始表面的原子浓度比 1;而对于王水溶液,由于它的强氧化作用使得 p-GaN 表面进一步氧化形成 GaO_x ,随后随着 GaO_x 逐渐被腐蚀则形成更多的 Ga 空位,这样就相当于进一步增加了 p-GaN 表面空穴的浓度,因此可以得到性能更好的欧姆接触.

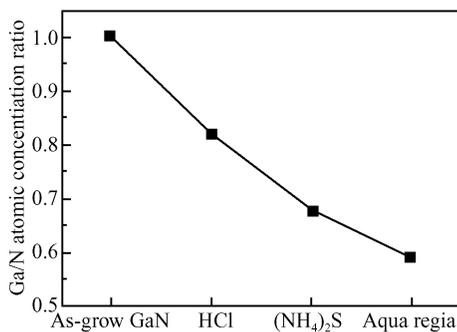


图 4 不同表面清洗方式下 p-GaN 表面的 Ga/N 原子浓度比
Fig.4 Relative Ga/N atomic concentration ratio on p-type GaN surfaces under various conditions

4 结论

用三种不同的溶液处理 p-GaN 表面,结果表明 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 与王水溶液可以有效地去除 p-GaN 表面的氧化层,而用稀盐酸则效果不佳.在经表面处理的样品上制作 Ni/Au 电极,通过测试并分析其 $I-V$ 特性以及比接触电阻,表明淀积金属前样品表面的预处理十分重要,由于王水去除 p-GaN 表面氧化层的能力较强,用它处理 p-GaN 表面,可以得到比电阻较低的欧姆接触.最后,通过测试并计算 p-GaN 表面的原子浓度比,认为王水处理 p-GaN 表面可形成较低比接触电阻,得益于王水的强氧化作用,王水处理 p-GaN 表面,首先使其表面进一步氧化形成 GaO_x ,随后随着 GaO_x 的去除则产生更多的 Ga 空位,由于在 GaN 中 Ga 空位的行为相当于受主, Ga 空位的产生相当于增加了 p-GaN 表面空穴的浓度,故而用王水处理 p-GaN 表面可以获得性能良好的欧姆接触.

参考文献

- [1] Amano H, Kito M, Hiramatsu K, et al. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28: L2112
- [2] Nakamura S, Iwasa N, Senoh M, et al. Hole compensation mechanism of p-type GaN films. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: 1258
- [3] Nakamura S, Senoh M, Mukai T. High-power InGaN/GaN double-heterostructure violet light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 2390
- [4] Nakamura S, Senoh M, Nagahata S, et al. InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: L74
- [5] Fan Z, Mohammad S N, Kim W, et al. Very low resistance multilayer ohmic contact to n-GaN. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 1672
- [6] Ho J K, Jong C S, Chiu C C, et al. Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 1275
- [7] Cho J, Pawlowicz L M, Saha N C. Role of native oxide in the activation of implanted Si in GaAs. *J Appl Phys*, 1992, 72: 4172
- [8] Hattori K, Izumi Y. The electrical characteristics of degenerate InP Schottky diodes with an interfacial layer. *J Appl Phys*, 1982, 53: 6906
- [9] Hattori K, Yamazaki T, Uraoka Y, et al. Temperature dependence of the electrical characteristics in Au-n-type InP Schottky diodes. *J Appl Phys*, 1983, 54: 7020
- [10] Ishikawa H, Kobayashi S, Koide K, et al. Effects of surface treatments and metal work functions on electrical properties at p-GaN/metal interfaces. *J Appl Phys*, 1997, 81(3): 1315
- [11] Lin Y J, You C F, Lee C S. Enhancement of Schottky barrier height on p-type GaN by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ treatment. *J Appl Phys*, 2006, 99: 053706
- [12] Kim J K, Lee J L, Lee J W, et al. Low resistance Pd/Au ohmic contacts to p-type GaN using surface treatment. *Appl Phys*

- Lett,1998,73:2953
- [13] Jang H W, Kim S Y, Lee J L. Mechanism for ohmic contact formation of oxidized Ni/Au on p-type GaN. *J Appl Phys*, 2003,94:1748
- [14] Chen P S, Lee C T. Investigation of ohmic mechanism for chlorine-treated p-type GaN using X-ray photoelectron spectroscopy. *J Appl Phys*, 2006,100:044510
- [15] Xue S, Han Y J, Wu Z, et al. Measurement of specific contact resistivity of ohmic contact on p-GaN. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005,26(5):965 (in Chinese) [薛松, 韩彦军, 吴震, 等. p 型 GaN 欧姆接触的比接触电阻率测量. *半导体学报*, 2005,26(5):965]
- [16] Look D C, Reynolds D C, Hemsky U W, et al. Defect donor and acceptor in GaN. *Phys Rev Lett*, 1997,79:2273

Effects of Surface Treatments on Ohmic Contact to p-GaN

Guo Debo^{1,†}, Liang Meng¹, Fan Manning¹, Shi Hongwei², Liu Zhiqiang¹,
Wang Guohong¹, and Wang Liangchen¹

(1 *Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

(2 *Department of Physics, Hebei Normal University of Science and Technology, Qinhuangdao 066004, China*)

Abstract: Three different solutions [dilute HCl, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, and aqua regia] are used to treat a p-GaN surface, and bi-layer Ni/Au films are used as ohmic contacts to p-GaN. XPS spectra show that the $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ and aqua regia are more effective in removing the native oxide of the p-GaN than the dilute HCl. By comparing and analyzing I - V characteristics, the specific contact resistances, and the relative Ga/N atomic concentration ratio on p-type GaN surfaces of these samples, we concluded that there are more Ga vacancies in the aqua regia treated p-GaN surface and a higher ohmic contact performance can be obtained.

Key words: GaN; ohmic contact; CTLM

PACC: 7340N

Article ID: 0253-4177(2007)11-1811-04

† Corresponding author. Email: guodebo@semi.ac.cn

Received 12 May 2007, revised manuscript received 1 July 2007