

N型 GaAs 欧姆接触中各组份对比接触电阻的影响*

吴鼎芬 陈芬扣
(中国科学院上海冶金研究所)

提 要

用类似液相外延的设备, 测定了 Ga 与 As 在 450°C 至 550°C 间在 Au-Ge 和 Au-Ge-Ni 熔体中的溶解度。发现温度升高, Ga 与 As 的溶解度增加, 但由于 As 的逸损, 在熔体中 Ga 与 As 的比例也增大。自 Au-Ge 的共晶组份起, Au 含量的提高和 Ni 的加入均使 Ga 和 As 的溶解度增加。自热力学活度角度讨论了溶解度提高的原因。测定了 Au-Ge 与 Au-Ge-Ni (或 Fe、Cr、Co) 系统的比接触电阻, 并结合溶解度的实验和热力学活度的计算进行了讨论。分析了各组份对欧姆接触比接触电阻的影响。

一、序 言

用 Au-Ge-Ni 做 N型 GaAs 欧姆接触已有很多报道^[1-5]。虽比接触电阻尚能满足器件需要, 但还不够满意; 另外可靠性还存在问题。这些主要是对合金化过程和再生长层的性质知道得还很少。在欧姆接触制备过程中, 当蒸发合金时, 已有部分 GaAs 溶入蒸发的合金中。在合金化温度下, GaAs 溶入合金并可能两个组分中的一个达饱和水准。冷下时 GaAs 表面作为籽晶进行再生长, 进入再生长层中杂质的量由分配系数决定。因此 Sebectyen^[6] 和 Otsubo^[7]等把合金化过程比作 GaAs 自 Au-Ge-Ni 熔体的液相外延是符合实际情况的。Sebectyen^[8]用四极质谱仪测定合金化过程中 As 的逸损。他发现当 GaAs 上覆盖不同欧姆接触合金时, As 的逸出量均比纯 GaAs 在同一温度下高一个数量级。由于熔体中 As 的减少, 他认为 GaAs 再生长层厚度就变薄, 这对接触电阻是不利的。Otsubo^[7]做了 GaAs 在 Au-Ge-Ni 熔体中的溶解度和液相外延的实验, 测定了外延层的电阻率, 载流子浓度和迁移率等。他发现熔体中 Ge 含量增加对接触电阻是不利的。

为了较深入地了解 Au-Ge-Ni 与 GaAs 的合金化过程和各组份的作用。我们研究了 GaAs 在 Au-Ge 与 Au-Ge-Ni 系统中溶解的情况, 并测定了比接触电阻, 进行了讨论。

二、实验方法

Otsubo^[7] 把 Au-Ge 或 Au-Ge-Ni 合金和纯多晶 GaAs 在 H₂ 气和不同温度下接触

* 1979年9月18日收到。

2小时;使Au-Ge或Au-Ge-Ni合金为GaAs所饱和,用重量变化以确定GaAs的溶解度。我们实验用类似液相外延的设备,设备示于图1(A)与1(B)。在石英管内置滑片式石墨舟,舟内有槽4个,一个槽的下部底板内放高纯GaAs单晶片,另一槽内放2克不同组份的Au-Ge-Ni。当达到所需温度后约半小时,将Au-Ge-Ni熔体推到GaAs面上,保持2小时,然后再将熔体拉开,冷却并取样分析。在石墨舟前置一个石英小舟,内放数块纯GaAs单晶,其温度比GaAs单晶片高2—3℃。其目的是使石英管内有一定As的气氛。实验所用H₂气经分子筛纯化,流速是35立方厘米/分。Au-Ge-Ni是在石英舟内事先熔成一块使用。Ge是优于6N的超纯锗,Au和Ni是4N的纯Au和纯Ni。

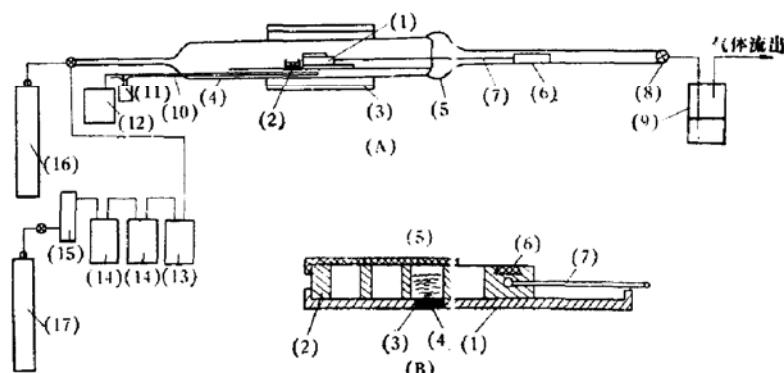


图1 溶解度实验系统(A)与石墨舟剖面图(B)

- (A) (1) 石墨舟 (2) 石英舟及纯GaAs单晶 (3) 炉子 (4) 石英系统 (5) 磨口 (6) 石英包围磁铁 (7) 石英棒 (8) 活塞 (9) 鼓泡瓶 (10) Pt-PtRh热电偶 (11) 冰点瓶 (12) 温度测量系统 (13) 催化剂 (14) 分子筛 (15) 流量计 (16) N₂气钢瓶 (17) H₂气钢瓶
 (B) (1) 石墨板 (2) 移动石墨舟 (3) 纯GaAs片子 (4) AuGeNi熔体 (5) 石墨盖板 (6) 石墨销 (7) 石英棒(另一端是石英包围磁铁)

自Sebectyen的测定^[8]可知在合金化过程中有As的逸损,无疑在我们实验中同样也有As的逸损,这样Au-Ge-Ni样品中的Ga与As原子百分比含量是不相同的。为此,我们做了化学分析,Ga与Ni用原子吸收光谱法,As用碘量法分析。

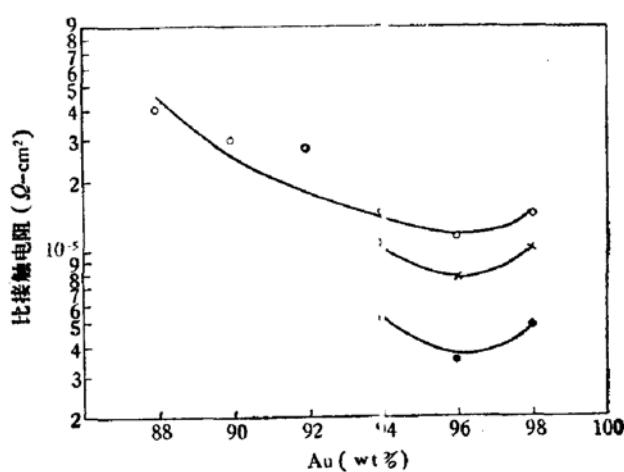


图2 比接触电阻与AuGe熔体对Au重量百分数关系

合金化温度450°±3℃,时间1.5分,外延片晶向[100],
 ● 外延层浓度; × 与 ○ 外延层浓度 $2.5-3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$

比接触电阻用四探针法测定。该法缺点在前文已有叙述^[9],主要是忽略了扩展电阻。本文由 C-V 法测定了外延层的纵向浓度,确定了电阻率,因此计算了扩展电阻。由于外延层浓度是 $2.5-3 \times 10^{16}$ 厘米⁻³ 与 3×10^{17} 厘米⁻³,厚度自 0.7 微米至小于 2 微米。这使扩展电阻较小,约占所测电阻值的 7—20%。另外,为降低误差,由一个外延片分成数份来作一条曲线(如图 2)。

三、实验结果

Ga 与 As 在 Au-Ge-Ni 熔体中溶解度示于表 1。对表 1 再作以下几点说明:

表 1 Ga 与 As 在 Au-Ge-Ni 熔体中溶解度

编号 No.	样品配料 wt%	试验条件	组份分析结果 wt%		
			As	Ga	Ni
1	88%Au, 12%Ge	500°C 2 小时	0.30	0.96	---
2	88%Au, 12%Ge 另加 2.5%Ni	450°C 2 小时	0.86	0.85	2.28
3	同 上	500°C 2 小时	1.56	1.72	1.94
4	同 上	550°C 2 小时	1.74	2.73	2.36
5	92%Au, 8%Ge 另加 2.5%Ni	500°C 2 小时	1.97	2.85	2.07
6	86.2%Au, 13.8%Ge 另加 2.5%Ni	500°C 2 小时	1.36	1.69	2.06

(1) 我们曾在共晶组份 Au-Ge 熔体中配入 5wt% 和 10wt% 的 Ni, 在 500°C 下测 Ni 在熔体中溶解度。在制备化学分析样品时,发现有未熔化的 Ni 细条存在。这说明在 500°C 下, Ni 在 Au-Ge 熔体中有一定的饱和溶解度。去除 Ni 细条分析样品中 Ni, 对加 5wt% Ni 样品, 分析 Ni 量为 2.26wt%; 对加 10wt% 的 Ni 样品为 2.78wt%。这与 Otsubo^[7] 所得实验值, 在 650°C 下 Ni 在共晶 Au-Ge 熔体中溶解度为 2.67wt% 相近。按这实验结果, 我们在 Ga 与 As 的溶解度实验中配入 2.5wt% Ni, 而不采用在欧姆接触制备中常用的组份 5wt% Ni。

(2) 在 550°C 下实验, 石英管的出气磨口水冷套处已有褐黑色沉积物。如在 600°C 下实验, 则沉积物非常显著, 并使鼓泡瓶的指示液由透明无色变为混浊。这是大量砷化物逸出的结果。在 600°C 下保持 2 小时后, 2 克 AuGe 共晶熔体可将约 230 毫克 GaAs 全部溶去。这样按计算在分析样品中应有 Ga 4.4 wt%, As 4.8 wt%。实际化学分析得 Ga 3.86 wt%, 而 As 只有 0.5 wt%。这说明大量逸出的是砷及其化合物。由于砷的大量逸损, 故实验温度至 550°C 为止。

比接触电阻与 Au-Ge 组份关系示于图 2。以 Fe、Co 和 Cr 代替 Ni 对接触电阻率影响列于表 2。同一类实验用同一气相外延片, 晶向为 [100]。浓度为 $2.5-3 \times 10^{16}$ 厘米⁻³ 与 3×10^{17} 厘米⁻³。

图 2 实验指出, 自 AuGe 共晶组份 (88 wt% Au, 12 wt% Ge) 变至 98 wt% Au, 2 wt% Ge 组份。Au 含量提高比接触电阻降低, 然后又升高。最低点约在 $\lesssim 96$ wt% Au 处。对表 2 的实验也重复过二次, 比接触电阻均极为相近。这说明这四种元素在 Au-Ge 合金中性质是极相似, 且与 GaAs 相互作用性质也类似。

表2 Fe、Co和Cr代替Ni对比接触电阻影响(浓度 3×10^{17} 厘米 $^{-3}$)

编 号	合 金 组 份 wt%	合金化温度 $t^{\circ}\text{C}$	比接触电阻 Ωcm^2
1	88%Au, 12%Ge 加 5%Ni	449	3.62×10^{-6}
2	88%Au, 12%Ge 加 5%Fe	453	3.48×10^{-6}
3	88%Au, 12%Ge 加 5%Co	450	3.88×10^{-6}
4	88%Au, 12%Ge 加 5%Cr	452	4.65×10^{-6}

四、实验结果讨论

无疑用2克Au-Ge-Ni熔体和纯GaAs在一定温度下平衡2小时所得结果定量地不能完全代替同样组份薄膜的情况,但可以认为其定性上应是一致的。

1. 温度的影响

把表1实验点点在Otsubo^[7]的实验曲线上,则可看出两者相符甚好。如图3所示,我们含Ni~2wt%的实验点子恰在Otsubo的Ni含量为1.73wt%的线上。如再和我们450°C的点子相联,则在500°C也有一个转折点。如以分析的Ga含量为准,假设As与Ga以1:1原子百分比溶入,则就得图3中的虚线,在500°C并无转折点。所以可以认为转折点的出现是由于在500°C以上,Au-Ge熔体中As大量逸出之故。

自表1的分析数据也可看出,温度升高虽Ga与As溶解的量均增大,但Ga与As的比例也增大。这样在GaAs再结晶时,双性Ge在GaAs再生长层中进入As位的机率就增高,增加了补偿度。所以合金化温度自450°C开始,随着合金化温度升高比接触电阻升高,当大于500°C后,比接触电阻升高更为激烈。所以除缩球原因外,砷的逸损也是比接触电阻随温度升高的主要原因之一。

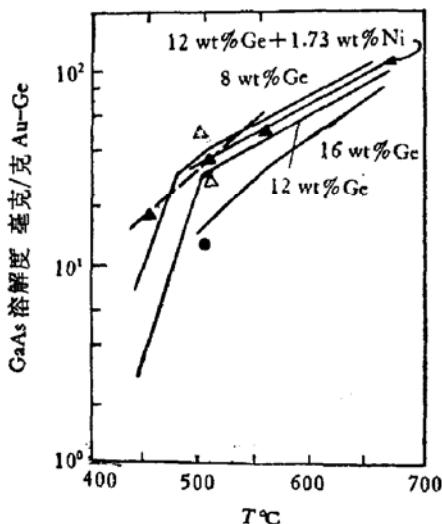


图3 GaAs在Au-Ge与Au-Ge-Ni熔体中溶解度与温度关系。图中直线系Otsubo^[7]实验结果,点子是本文实验结果(重量百分数)

- △ 92%Au 8%Ge 加 2.5%Ni
- ▲ 88%Au 12%Ge 加 2.5%Ni
- △ 86.2%Au 13.8%Ge 加 2.5%Ni
- 88%Au 12%Ge

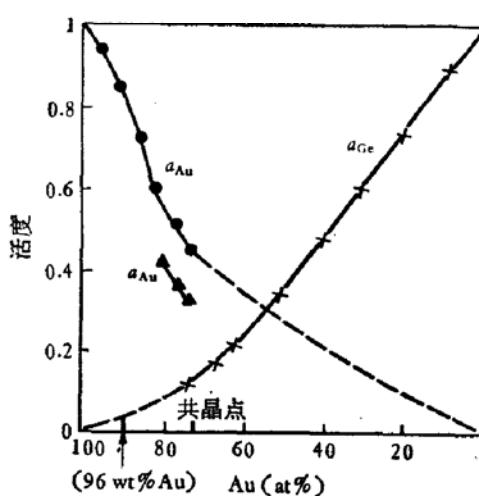


图4 按冰点降低法计算的在Au-Ge系中Au与Ge的活度($t = 1070^{\circ}\text{C}$) (\blacktriangle 为 $t = 500^{\circ}\text{C}$ Au-Ge中计算的Au活度)

2. Au 的影响

比较表 1 中样品 3、5 和 6, Au 比例提高使 Au-Ge-Ni 熔体中 Ga 与 As 含量提高, 这和图 3 中 Otsubo 在无 Ni 情况下结果一样, 且 Ga 与 As 的比例也增大。Panish^[10] 研究了 Au-Ga-As 三元相图, 自相图可见 Au 与 Ga 可形成低熔化合物, AuGa 熔点 470°C, Au 与 AuGa 共晶点为 351°C。故熔体中 Au 含量提高意味着有更多 Au 能与 Ga 起作用, 这就使 Ga 与 As 溶入 Au-Ge 熔体的量增大。

Au-Ge 是简单的共晶熔体, 且相互间固溶度也很小。另外 Waghorne^[11] 用 X 光衍射法研究 Au-Ge 熔体性质时指出, 在 Ge 含量小于 Au-Ge 共晶组份时, 在熔体中不是同类原子成键, 而是不同原子成键。按 Darken^[12] 这类溶液应与拉乌尔定律发生负偏差。我们按化学热力学中冰点降低法^[13]自相图计算活度。在 1070°C 下 Au-Ge 系统中计算的 Au 与 Ge 的活度与组份关系示于图 4, 图上另有一小段是在 500°C Au-Ge 中计算的 Au 的活度, 其趋向与 1070°C 下一样。自图 4 可见当 Au 的浓度自共晶组份起继续提高, Au 的活度升高很快, 当在 96 wt% Au 以后, 曲线逐渐接近服从拉乌尔定律的直线。

由于 Au 能与 Ga 相互作用形成化合物, 因此使在再生长层中 Ge 易占 Ga 位而提高施主浓度, 这是 Au 在 N 型 GaAs 欧姆接触制备过程中所起的作用。按上述观点 Au 活度提高是有利的比接触电阻的降低。图 2 所示比接触电阻与 Au 组份的关系已说明了这点。自图 2, 当 Au 浓度在约 96 wt% 比接触电阻有最低点, 此后比接触电阻随 Au 含量增加而增加。这由于 Ge 在回析的 GaAs 和 Au-Ge 熔体间有一定的分配比, Au-Ge 中 Au 量的提高意味着 Ge 量的降低, 必然也降低 Ge 进入再生长层中的量。Ge 是主要掺杂元素, Ge 过少是不利于比接触电阻降低。两个矛盾着的因素相互作用使比接触电阻出现一个最低点。

总结以上, 可以认为在 Au-Ge 系统中, 在 96 wt% Au 以前 Au 量提高而比接触电阻下降是由于 Au 活度迅速上升之故。在 Au 大于 96 wt% 以后, 比接触电阻上升是由于 Ge 量下降之故。

3. Ni 的影响

对比表 1 中样品 1 和 3, Ni 的加入也提高 Au-Ge 熔体中 Ga 与 As 的溶解量, 而且使 Ga 与 As 的比例接近。Seigle^[14] 对 Au-Ni 系中 Au 与 Ni 的活度进行实验测定, 并也自相图作了计算, 两者符合甚好, 并均和拉乌尔定律发生正偏差。故 Ni 的加入应提高 Au 的活度。再者 Wittmer^[15] 实验指出 Ni 与 Ge 要形成化合物, 且高温是 NiGe。如假设在熔体中 NiGe 以大分子形式存在, 这样就可以计算 Au 与 Ge 的有效浓度。如 Au-Ge 共晶组份中加入 2.5 wt% Ni, 则由于 Ni 和 Ge 的相互作用使 Au-Ge 比例相当于 ~91 wt% Au 和 ~9 wt% Ge, 比接触电阻应下降。自文献 [16] 表 1 中可以看到在共晶组份的 Au-Ge 中加入 2.5 wt% Ni, 比接触电阻的确下降。所以 Ni 改善比接触电阻不单是润湿或抑制缩球之故, 也由于它与 Au 和 Ge 有相互作用, 所以也影响欧姆接触过程, 再者 Ni 有抑制 As 逸损的作用, 使 Ge 在 GaAs 再生长层中补偿比降低, 这均对接触电阻有利。

正如上节中对 Au 的分析那样, Au 有一个最佳值, 那么 Ni 也存在一个合宜的值。Ni 含量过高, 接触电阻也要升高; 这在文献 [17] 中已有报道, 并 Ni 过高接触将呈非欧姆接

触。

4. Fe、Co 和 Cr 的影响

就化学性质而言, Fe、Co 和 Ni 在周期表中同处在一个过渡属中, 又 Cr 和 Ni 性质也较相似。它们各自与 Ge 和 Au 相互作用的性质也很近似, 故它们在 Au-Ge 熔体中的热力学性质也应较近似。从以上几节的分析, 它们相互取代不应对接触电阻有所影响。实测比接触电阻值如表 2 所示, 可见极为相近。这说明欧姆接触合金中各元素的热力学行为对接触电阻有一定关系。

五、结语

用实验方法测定了 Ga 与 As 在 450°C—550°C 间在 Au-Ge-Ni 熔体中的溶解度。当熔体温度升高, 熔体中 Ga 与 As 含量均增加, 但同时 Ga 与 As 的比例也增大了, As 的逸损对欧姆接触是不利的。

计算了 Au-Ge 系中 Au 与 Ge 的活度, 并结合实验数据解释了 Au 和 Ni 的作用。Au 由于和 Ga 有相互作用, 因而使在再生长层中 Ge 入 Ga 位几率增加, 但 Au 含量增加也意味着 Ge 浓度减少, 也降低 Ge 在 GaAs 再生长层中浓度, 故 Au 有一个最佳含量约 96 wt% Au。

Ni 提高熔体中 Au 的活度, 却降低熔体中 Ge 的活度, 故 Ni 也应有最佳含量, 此含量应随 Au-Ge 比例不同而有变化。

用 Fe、Co 和 Cr 代替等量的 Ni, 它们对比接触电阻影响甚小, 这说明欧姆接触合金中组份的热力学性质相近, 相互取代对比接触电阻影响不大。

作者对严顺康、鲍婉珍等同志进行各元素的化学分析表示感谢, 邹元爔同志审看此稿一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Ohata K. and Ogawa M., 11th Ann. Proc. Reliability Phys., 278 (1973).
- [2] Heime K., König U., Kohn E. and Wortmann A., *Solid State Electronics*, **17**, 835 (1974).
- [3] Yokoyama N., Ohkawa S. and Ishikawa H., *Jap. J. Appl. Phys.*, **14**, (1975) 1071.
- [4] Robinson G. Y., *Solid State Electronics*, **18**, 331 (1975).
- [5] Ren'ichi Chino and Yoshinori Wada, *Jap. J. Appl. Phys.*, **16**, 1823 (1977).
- [6] Sebeetjen T., Hartnagel L. H. and Herron L. H., *IEEE Trans. on Electron. Dev.*, **ED-22**, 1073 (1975).
- [7] Otsubo M., Kumbe H. and Miki H., *Solid State Electronics*, **20**, 617 (1977).
- [8] Sebeetjen T., Menyhard M. and Szigethy D., *Electronics letters* **12**, 96 (1976).
- [9] 吴鼎芬, 陈芬扣, 邱月英, 刘月琴, 科技通讯, No. 3, 44 (1978).
- [10] Panish M. B., *J. Electrochem Soc.*, **114**, 516 (1967).
- [11] Waghrone R. M., *J. of Phys. F. Metal Phys.*, **6**, 147 (1976).
- [12] Darken L. S. and Gurry R. W., *Physical Chemistry of Metals*, 264 (1953).
- [13] Kubaschewski O. and Evans E. L. *Metallurgical Thermochemistry*, 46 (1956).
- [14] Seigle L. L., *Trans AIME J. of Metals*, **194**, 1320 (1952).
- [15] Wittmer M., Pretorius R., Mayer J. W. and Nicolet M. A., *Solid State Electronics*, **20**, 433 (1977).
- [16] 吴鼎芬, 陈芬扣, 科技通讯, No. 3, 31 (1978).

- [17] M'aecksey H. M., Proc. of the 6th International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds p. 245 (1976).

EFFECT OF COMPONENTS ON THE OHMIC CONTACT RESISTIVITY OF N-TYPE GaAs

Wu Ding-fen, Chen Fen-kou

(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

The solubilities of Ga and As in the Au-Ge and Au-Ge-Ni melts with a temperature range of 450°C to 550°C have been measured by using an equipment similar to that employed in the liquid phase epitaxy. It has been found that the solubility of Ga and As increases with the increasing of temperature. However, as a result of the vaporization of As, the proportion of Ga to As in the melt increases as well. Beginning from the eutectic composition, either the increase of Au concentration or the addition of Ni to the Au-Ge melt can lead to an increase of the solubility of Ga and As. The cause of increasing solubility is discussed from thermodynamical point of view. The contact resistivity of Au-Ge and Au-Ge-Ni (or Fe, Cr, Co) system is measured and a discussion is held over this and also over the solubility measurement and calculation of thermodynamic activity. The effect of components on ohmic contact resistivity is analysed too.