

p 型 GaN 材料的表面物理特性*

薛 松 韩彦军 郭文平 孙长征 郝智彪 罗 毅

(清华大学电子工程系 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 运用 X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)等表面分析手段对表面状态不同的 p-GaN 样品进行了分析. 在样品表面制作了 Ni/Au 电极并进行了 $I-V$ 特性测试. 实验结果表明样品表面镓氮元素化学比(Ga/N)的减小以及 C、O 杂质含量的减少可以改善电极的欧姆接触性能.

关键词: p-GaN; 表面处理; XPS; AES

PACC: 6855; 7280; 7830; 7855

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)12-1280-05

1 引言

GaN 基材料是一种新型的 III-V 族化合物半导体, 具有优异的化学和物理稳定性, 在室温下禁带宽度为 1.9~6.2 eV, 可以实现蓝光和紫光的发射, 在光电子领域具有广阔的应用前景^[1~3].

当前, GaN 基材料的器件制备面临许多困难, 而 p-GaN 的欧姆接触就是蓝光 LED 及 LD 器件制作工艺中的一个难点. 众所周知, 欧姆接触的获得通常有两种途径, 一是降低金属与半导体间的势垒高度, 二是提高半导体材料的载流子浓度. 而 GaN 本身的物理性质决定了这两种途径都行不通. 首先是因为 GaN 的禁带宽度为 3.4 eV, 电子亲和势为 4.1 eV, 在 p-GaN 与金属间存在着较大的肖特基势垒. 其次, p-GaN 表面在材料生长和退火等高温处理过程中吸附的 C、O 杂质会形成绝缘层, 在金属电极与 GaN 材料之间形成了一个附加的势垒, 增加了接触势垒高度. 此外, 由于 GaN 缺少理想的晶格匹配衬底, 其材料生长存在严重的晶格失配, 致使 GaN 体材料中有较大的缺陷密度^[4]. 这些缺陷一般

认为是施主性质的^[1], 它们在 p-GaN 中补偿了一部分受主, 导致 p-GaN 中载流子浓度的降低^[5]. 再加上 p-GaN 中还存在着受主钝化的情况^[1], 使得 p-GaN 材料的空穴浓度比 n-GaN 的电子浓度($10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 量级)低很多.

最新研究表明, p-GaN 材料的欧姆接触除了与电极金属的功函数以及 p-GaN 材料的空穴浓度有关外, 还和 p-GaN 材料的表面状态密切相关. 国际上许多研究小组通过湿法表面处理, 改变样品表面的物理与化学状态, 获得了低阻值的 p 型欧姆接触^[6~8]. 而在国内还缺少对 p-GaN 表面物理化学特性的相关报道.

为了研究 p-GaN 表面状态对其欧姆接触特性的影响, 我们采用 X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)等表面分析手段对 p-GaN 材料表面进行了分析; 并在这些样品上制作了金属电极, 对其 $I-V$ 特性进行了测试. 然后通过分析样品表面的镓氮元素化学比(Ga/N)以及 C、O 含量和样品的电极接触特性, 探讨了 GaN 表面的物理化学特性与金属电极接触特性之间的内在联系.

* 国家重点基础研究发展规划(No. G2000036601), 国家高技术研究发展计划(No. 2001AA312190, 2002AA31119Z)及国家自然科学基金(批准号: 60244001)资助项目

薛 松 男, 1976 年出生, 博士研究生, 现从事 GaN 光电子器件工艺的研究.

罗 毅 男, 1960 年出生, 教授, 现从事半导体材料与器件的研究.

2003-01-23 收到, 2003-03-26 定稿

©2003 中国电子学会

2 实验

本研究采用的 p-GaN 样品由低压金属有机化合物气相外延(LP-MOVPE)技术生长获得. 在(0001)晶向的蓝宝石衬底上依次生长了 25nm 的 GaN 缓冲层, 1 μ m 的非掺杂 GaN, 以及 1 μ m 的 p 型 GaN. 其中, p 型 GaN 层的载流子浓度为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

取两个上述结构的 GaN 样品, 其中一个未作任何表面处理; 另一个放入 HF 溶液中, 在 80℃ 水浴加热的条件下, 浸泡 15min(这两种样品以下分别简称为: “未处理” As grown 和 “HF 处理” HF treated). 然后分别利用 XPS 和 AES 对两个样品表面进行分析; 并且在这两个样品上采用相同的工艺条件制作了 Ni/Au 电极, 随后进行了 I - V 特性测试.

XPS 测试采用了 PERKIN-ELMER 公司的 PHI-5300 ESCA X 射线光电子能谱仪, 其 X 射线源为 Al K α 线(1486.6eV), 工作电压为 89.45eV, 工作功率为 250W. 测试时分析室真空度为 $2.67 \times$

10^{-6} Pa , 扫描步长为 0.1eV. 由于 GaN 样品及其衬底蓝宝石(Al_2O_3)的导电性能都很差, 荷电效应非常明显, 我们采用有机污染碳 C1s 峰(284.8eV)对 XPS 谱图进行了荷电校准^[9].

AES 测试采用了 PERKIN-ELMER 公司的 PHI-610/SAM 俄歇电子能谱仪, 该仪器采用同轴电子枪和 CMA 能量分析器, 电子枪高压为 3kV, 能量分辨率为 0.3%, 入射角为 30°, 测试时分析室真空度为 $5.2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$.

电极的制作采用通常的光刻、真空热蒸发和超声剥离(lift-off)方法, 电极面积为 $350\mu\text{m} \times 350\mu\text{m}$, 间隔为 $50\mu\text{m}$. 之后在 N_2 气氛中 600℃ 退火 1min.

3 结果与讨论

图 1 为 XPS 测试所得到的 Ga3d, N1s, C1s, O1s 等峰的谱图. 从图中可以清楚地看到经过处理后样品的 C1s 和 O1s 峰的强度减小了, 而 Ga3d 峰的强度增大了. 由于 N1s(397eV)峰的低能端正好与 Ga 的 XAES 峰($\text{L}_2\text{M}_{45}\text{M}_{45}$, 396eV)重叠在一起^[9-11], 在识谱上造成一定困难, 需要退卷积把两

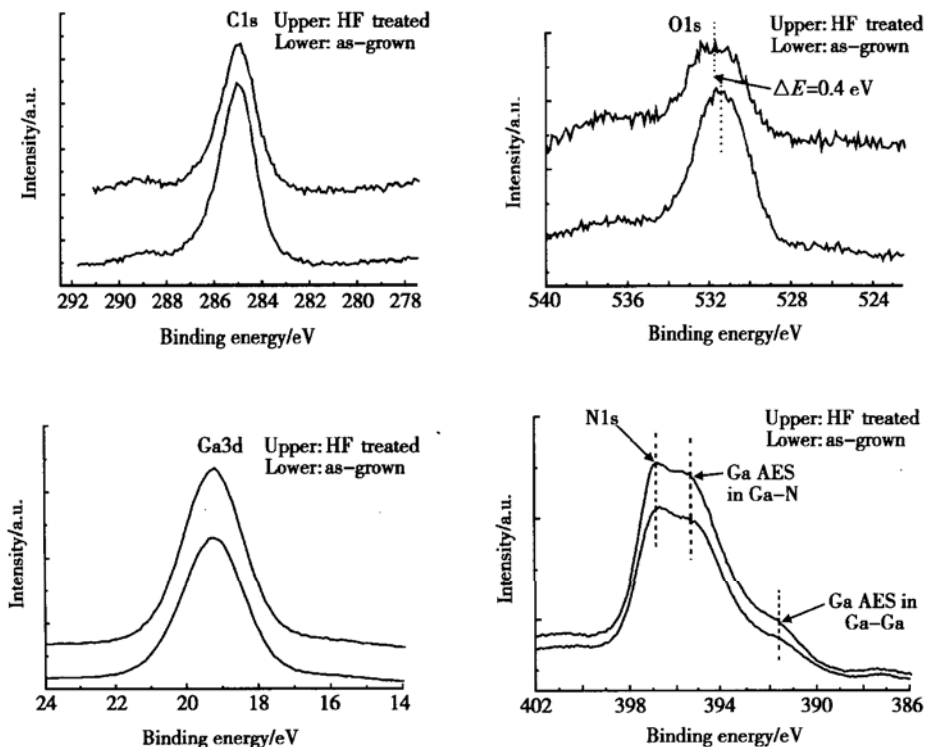


图 1 C1s, O1s, Ga3d, N1s 谱峰的 XPS 谱

Fig. 1 XPS spectra of C1s, O1s, Ga3d, and N1s

个谱峰分开. 粗略地来看两个样品在 $\text{N}1\text{s}$ 峰附近的峰形没有明显变化, 只是经过 HF 处理后的样品的谱峰强度增大了, 其中可能包括 $\text{N}1\text{s}$ 峰和 Ga AES 峰两部分共同的贡献. 经过仔细地分峰处理后, 证实这两个谱峰都有所增强. 两个样品表面各元素的原子浓度和 Ga、N 元素化学比(Ga/N) 如表 1 所示.

表 1 XPS 测得样品表面 Ga、N、C、O 的原子百分比含量, 以及 Ga、N 元素的化学比

Table 1 Atomic concentration of elements and Ga/N on the p-GaN surface measured by XPS

	未处理	经 HF 处理
Ga	38.9	44.6
N	20.4	26.1
C	23.6	18.7
O	17.1	10.6
Ga/N	1.91	1.71

$\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 谱峰强度的减弱说明经过处理后样品表面的 C、O 杂质被有效地去除, 表面 C、O 污染层的厚度被减薄, 因而清洁的 GaN 表面裸露出来, 致使 $\text{Ga}3\text{d}$ 和 $\text{N}1\text{s}$ 的谱峰也都相应地增强.

仔细观察 $\text{O}1\text{s}$ 峰, 还发现经过处理后样品的 $\text{O}1\text{s}$ 峰向高能端移动了约 0.4eV . 我们推测样品表面原先可能还存在 Ga_2O_3 . 因为 $\text{O}1\text{s}$ 峰包括 O-Ga 的 $\text{O}1\text{s}$ 峰(530.8eV), 以及高能端的 O-H、O-C 等有机污染物的 $\text{O}1\text{s}$ 峰. 当用 HF 处理时, 不仅样品表面的 C、O 杂质被去除, 而且 Ga_2O_3 也可以被有效去除, 因而 O-Ga 的峰被削弱, 使 $\text{O}1\text{s}$ 峰向高能端移动.

AES 测得未经处理的样品表面的 Ga/N 比约等于 $2^{[12]}$, 而经过处理后样品表面的 Ga/N 比下降到了 1.65. Ga/N 比的变化趋势与 XPS 测得的结果相同, 这验证了 XPS 的测试结果. 两者数值上的差异可能是由于两者的能量分析器的性能不同造成的.

图 2 为在未处理和经 HF 处理的两种 p-GaN 样品上制作了 Ni/Au 电极后 $I-V$ 电特性测试的结果. 从图中曲线可以看出, 在经过 HF 处理后, $I-V$ 特性曲线的线性变好, 表明欧姆接触得到改善, 同时接触电阻也明显减小.

对于上述实验结果, 我们可以这样来解释. 图 3 为金属和 p-GaN 接触的能带结构示意图. 根据 Hattori 的理论分析, 肖特基势垒高度(SBH) Φ_{B} 可以表

示为^[13]:

$$q\Phi_{\text{B}} = q\Phi_0 + \frac{4\pi kT}{h} (2m\chi)^{1/2} \delta$$

其中 δ 为污染绝缘层厚度; χ 为隧道势垒; h 为普朗克常数; k 为波尔兹曼常数. 式中等号右边第一项为理想情况下没有绝缘层时的势垒高度, 第二项为与绝缘层厚度有关的势垒高度, 该项表明肖特基势垒的高度随绝缘层厚度的增大而增大. 由上式可知, 减小金属电极与 p-GaN 间绝缘层的厚度, 可以有效减小金属电极和 p-GaN 之间的势垒高度. 而表面 C、O 元素的含量, 表征了表面绝缘层的厚度. 因此, 减少表面的 C、O 杂质含量就能有效降低电极的接触势垒.

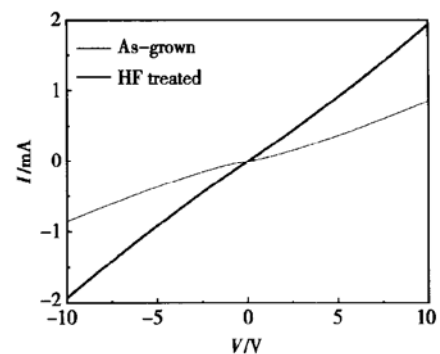


图 2 p-GaN 上的 Ni/Au 电极的 $I-V$ 特性曲线

Fig. 2 $I-V$ characteristics of Ni/Au contacts on p-GaN

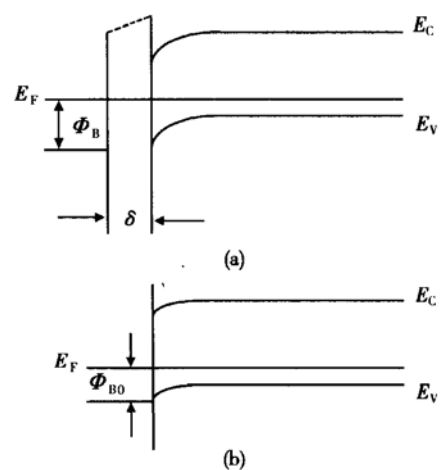


图 3 金属与 p-GaN 接触的能带结构图 (a) 有污染层; (b) 没有污染层

Fig. 3 Energy band diagrams at interface of metal/p-GaN (a) With contamination layer; (b) Without contamination layer

Ga/N 比的变化反映了表面缺陷态的变化^[14]. 我们推测 HF 溶液与 GaN 表面的 Ga 原子的反应比较强, 而与 N 原子的反应比较弱. 处理前, 样品表面呈富 Ga 状态, 存在较多的氮空位缺陷 (V_N). 处理后, 样品表面的 Ga 原子优先被腐蚀掉, 在表面不仅 V_N 缺陷的浓度下降了而且生成了一些镓空位缺陷 (V_{Ga}). 又因为在 GaN 里 V_N 是施主, V_{Ga} 是受主^[15], 所以, 经过 HF 处理后的 GaN 表面的空穴浓度提高了, 相当于在 GaN 表面形成了一个增强的 p 型半导体层, 这对于形成欧姆接触非常有利.

在以上实验基础上, 我们取两个材料结构完全相同的外延片, 在不改变 n 电极制作和 ICP 刻蚀等其他工艺条件的情况下, 仅在蒸镀 p 型电极前, 对其中一个不作表面处理, 而对另一个进行表面处理, 然后制作成 LED 器件. 实验结果表明, 在经过表面处理的样品上蒸镀的 Ni/Au 电极由于形成了良好的 p 型欧姆接触, 因而降低了 p 型电极的接触电阻, 使得 LED 的工作电压 (@ 20mA) 由原来的 3.9V 降低到 3.4V, 改善了 LED 器件的性能, 提高了 LED 器件的使用寿命.

4 结论

p-GaN 的电极接触特性对于其表面的物理化学状态非常敏感. 在蒸镀 Ni/Au 电极前, 通过表面处理可以减小 p-GaN 表面的镓氮元素化学比(Ga/N) 以及减少 C, O 杂质的含量, 从而可以有效地改善电极的欧姆接触性能.

参考文献

- [1] Nakamura S, Pearton S, Fasol G. The blue laser diode: the complete story. Berlin: Springer, 2000
- [2] Morkoc H. Nitride semiconductors and device. Berlin: Springer, 1999
- [3] Liang Chunguang, Zhang Ji. GaN——dawn of 3rd-generation semiconductors. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(2): 89 (in Chinese)[梁春广, 张冀. GaN——第三代半导体的曙光. 半导体学报, 1999, 20(2): 89]
- [4] Yao Dongmin, Xin Yong, Wang Li, et al. Rutherford backscattering and channeling, double crystal X-ray diffraction and photoluminescence of GaN. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(5): 437(in Chinese)[姚冬敏, 辛勇, 王立, 等. GaN 的 RBS/沟道、X 射线双晶衍射和光致发光谱. 半导体学报, 2000, 21(5): 437]
- [5] Zhou Xiaoying, Guo Wenping, Hu Hui, et al. Photoluminescence of Mg-doped GaN epilayer at different concentrations. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(11): 1168 (in Chinese)[周晓滢, 郭文平, 胡卉, 等. 不同 Mg 掺杂浓度的 GaN 材料的光致发光. 半导体学报, 20002, 23(11): 1168]
- [6] Kim J K, Lee J L, Lee J W, et al. Effect of surface treatment by $(NH_4)_2S_x$ solution on the reduction of Ohmic contact resistivity of p-type GaN. J Vac Sci Technol B, 1999, 17(2): 497
- [7] Jang J S, Seong T Y. Mechanism for the reduction of the Schottky barrier heights of high-quality nonalloyed Pt contacts on surface-treated p-GaN. J Appl Phys, 2000, 88: 3064
- [8] Sun J, Rickert K A, Redwing J M, et al. GaN surface treatments for metal contacts. Appl Phys Lett, 1996, 69: 3212
- [9] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. PERKIN-ELMER, Eden Prairie, MN, 1992
- [10] Jin Z, Hashizume T, Hasegawa H. Effects of addition one methane-based ECR plasma etching of gallium nitride. Appl Surf Sci, 2002, 190: 361
- [11] Hashizume T, Ootomo S, Oyama S, et al. Chemistry and electrical properties of surfaces of GaN and GaN/AlGaIn heterostructures. J Vac Sci Technol B, 2001, 19(4): 1675
- [12] Yuan Jinshe, Chen Guangde, Qi Ming, et al. XPS and AES investigation of GaN films grown by MBE. Acta Physica Sinica, 2001, 50: 2429(in Chinese)[苑进社, 陈光德, 齐鸣, 等. 分子束外延 GaN 薄膜的 X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱研究. 物理学报, 2001, 50: 2429]
- [13] Hattori K, Izumi Y. The electrical characteristics of degenerate InP Schottky diodes with an interfacial layer. J Appl Phys, 1982, 53: 6906
- [14] Zhou Yongrong. Semiconductor material. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1992: 159(in Chinese)[周永溶. 半导体材料. 北京: 北京理工大学出版社, 1992: 159]
- [15] Look D C, Reynolds D C, Hemsky J W, et al. Defect donor and acceptor in GaN. Phys Rev Lett, 1997, 79: 2273

Investigation on Surface of p-GaN^{*}

Xue Song, Han Yanjun, Guo Wenping, Sun Changzheng, Hao Zhibiao and Luo Yi

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Department of Electronic Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The surface condition of p-type gallium nitride (p-GaN) is investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES). Current voltage measurement is utilized to show the I - V characteristics of Ni/Au contacts on the p-GaN. It is shown that removing oxide and carbon impurity and decreasing the atomic ratio of gallium over nitride (Ga/N) on the p-GaN surface results in improving the Ohmic contacts.

Key words: p-GaN; surface treatment; XPS; AES

PACC: 6855; 7280; 7830; 7855

Article ID: 0253-4177(2003)12-1280-05

* Project supported by Foundation for Key Projects of Basic Research (No. G2000036601), and National High Technology Research and Development Program of China (Nos. 2001AA312190, 2002AA31119Z), and National Natural Science Foundation of China (No. 60244001)

Xue Song male, was born in 1976, PhD candidate. He is devoted to the research on GaN related device.

Luo Yi male, was born in 1960, professor. He is devoted to the research on semiconductor material and device.

Received 23 January 2003, revised manuscript received 26 March 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics