

快速热退火对 Ti/Al-GaN 接触的影响*

李 雪 亢 勇 陈江峰 李向阳 龚海梅 方家熊

(中国科学院上海技术物理研究所 传感技术国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 利用伏安特性和俄歇能谱深度分布研究了快速热退火对 Ti/Al-GaN 接触的影响, 氮气中 600°C 退火 60s 可以获得欧姆接触. 实验结果表明, 退火温度的升高导致 N 元素向表面扩散和界面反应的发生. N 空位的产生形成了重掺杂的界面, 有利于电流的隧穿, 界面处 Al, Ti, Ga, N 三元系或四元系反应产物起到降低 Ti/GaN 接触的势垒作用. 较高温度退火形成的欧姆接触是势垒高度降低和隧穿电流机制共同作用的结果.

关键词: 俄歇能谱深度分布; 欧姆接触; 势垒高度; 隧穿电流

PACC: 7340C; 7300

中图分类号: TN304.2⁺6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)11-1442-05

1 引言

III族氮化物宽禁带半导体具有优异的物理和化学性质, 是继 Si 和 GaAs 后又一类重要的半导体. GaN 薄膜材料在蓝绿发光二极管、蓝色激光器及紫外探测器等领域具有诱人的应用前景^[1,2]. 基于III族氮化物的紫外光电探测器具有十分优越的性能, 如直接带隙结构提供高量子效率和快速响应; 通过调整合金组分, 制备异质结获得适当的锐利的截止波长; 固有的盲阳、盲可见特性降低了外部滤光装置的要求.

随着器件工艺的发展, 制备高质量的欧姆接触成为 GaN 基器件设计和制造的关键. 然而, 由于 GaN 的功函数很高 (n-GaN: 4.2eV, p-GaN: 7.5eV), 很难找到合适功函数的金属与其形成热稳定性好、重复性高的欧姆接触. 目前对于 n-GaN 欧姆接触广泛研究的是 Ti 和 Al 基金属化方法, 如 Ti/Al, Ti/Al/Au, Ti/Al/Ni/Au, 等, 主要是因为 Ti 和 Al 的功函数都很低 (分别为 4.33eV, 4.28eV). 研究中引入预处理工艺, 如表面化学处理、反应离子刻蚀等改善半导体表面, 促进欧姆接触的形成^[3-5]. 此外, 退火技术的引入也有利于制作金属/GaN 间

的欧姆接触. 经过高温快速退火, 低温长时间退火, Ti/Al 可以形成 TiAl₃, 保证电极接触不易氧化, 热稳定性好^[6].

有关 Ti/GaN 退火前后的电学实验的报道很多, 但关于退火后欧姆接触形成的机理还需要进一步研究. 本文采用伏安测试研究了退火前后 Ti/GaN 接触的电学特性, 采用了俄歇能谱(AES)深度分析研究退火对 Ti/GaN 接触界面的影响.

2 实验

实验选用的材料是在 50mm (100)晶向的蓝宝石 (α -Al₂O₃) 衬底上, 采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 制备的非故意掺杂的单晶 GaN 薄膜, 缓冲层为 25nm 的 GaN, 外延层厚度为 1.5 μ m. 霍尔测试其载流子浓度和迁移率分别为 1.19 $\times 10^{17}$ cm⁻³, 135cm²/(V·s). 样品的晶片依次用氯仿-乙醚-丙酮-酒精清洗后, 用氮气吹干, 进行台面刻蚀后采用标准光刻工艺来定义传输线模型(TLM). 利用离子束溅射系统在真空度为 10⁻⁴Pa 离子束溅射 Ti (24nm)/Al (90nm), 浮胶后如图 1 所示, 金属层长 250 μ m, 宽 120 μ m, 间距从 10, 12, 14 一直到 28 μ m. 将退火的样品置于退火炉中在 N₂ 气氛下快速退

* 上海市科学技术委员会(编号: 011661082 和 01QA14045)资助项目

李 雪 女, 1976 年出生, 博士研究生, 从事 GaN 基紫外探测器的研究.

2003-11-10 收到

火,退火温度分别为 400, 600, 800°C, 退火时间均为 60s, 氮气的流速约为 2.5L/min.



图 1 浮胶后 TLM 俯视图

Fig. 1 Photograph of top-view illustration of TLM test pattern

伏安测试系统是计算机控制 Keithley 236 源测量单元, 测试时样品封于杜瓦瓶中置入暗的金属屏蔽盒, 以减少干扰, 所有的测试都是在室温下进行. 采用 PHI550 ESCA/SAM 多功能光电子能谱进行俄歇(AES)深度分布分析, 用 Ar 离子进行深度刻蚀, 仪器的束斑直径 15μm, 刻蚀的能量 3keV, 刻蚀速率是 35s/cycles.

3 结果与讨论

图 2 是在 10μm 间距处不同退火温度下样品的 I-V 曲线. 图 3 是不同退火温度下测量的电阻与接触间距的关系. 比接触电阻值使用传输线模型方法从测量的电阻和接触间距的数据中计算而得. I-V 测试清楚地表明 Ti/GaN 界面在退火前形成了整流接触, 线性的伏安特性在退火温度 600°C 以上形成, 利用最小二乘法线性拟合, 接触电阻 R_c 和面电阻 R_s 可从直线的截距和斜率中得到, 比接触电阻 ρ_c 用 R_c^2/R_s 估算. 结果表明随退火温度的升高, 比接触电阻降低, 从未退火样品到 600°C 退火, 比接触电阻从 1.66×10^{-1} 降到了 $3.03 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 但进一步升高退火温度到 800°C, 由于电极引线制作的困难, 界面接触电阻的测量无法进行.

根据经典的 Schottky-Mott 模型, 金属半导体接触的肖特基势垒高度等于金属功函数和半导体亲和能的差, 由于 GaN 的强离子性, Bermudezn 等人^[7]研究表明金属/GaN 接触势垒强烈依赖于金属功函数, GaN 的电子亲和能是 4.26eV, 理论上 Ti/GaN 电子势垒的高度接近零. 但很多报道认为 GaN 的势垒高度并没有和金属功函数成正比, 有报道 Ti/n-GaN 肖特基势垒高度可高达 0.58eV^[8]. 因此, 根据 Sze^[9]等人对电流输运特性进行了研究, 若采用

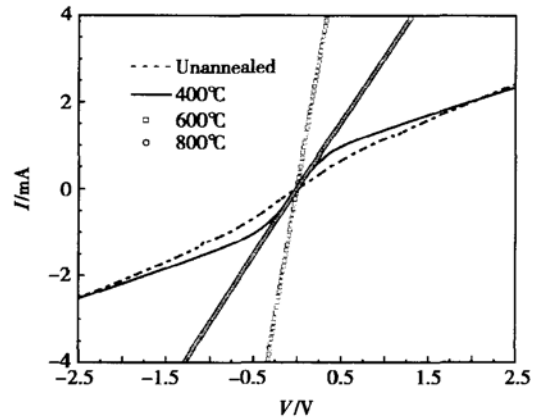


图 2 不同退火温度下样品的 I-V 曲线

Fig. 2 I-V characterization for Ti/Al contacts on GaN under different annealing temperature

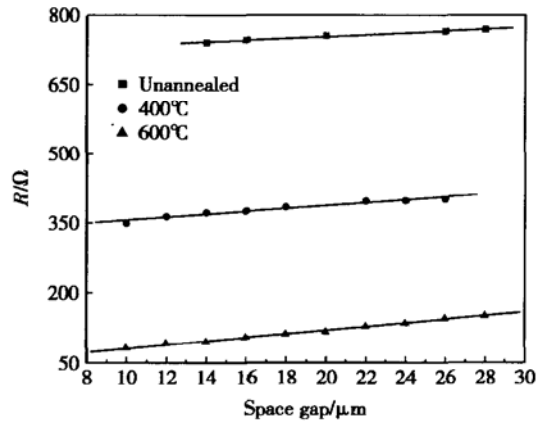


图 3 TLM 结构下测量电阻与间距的关系

Fig. 3 Changes of resistance as a function of gap spacing between TLM pads for different annealing-treated samples

同种金属淀积形成肖特基结电极, 可以看作是背对背串连的两个 MS 二极管, 其中一个工作在正向, 另一个工作在反向, 其 I-V 特性成“S”形, 如图 2 所示, 击穿前的器件电流主要来源于反偏二极管的热电子发射电流的贡献, 所以, 电流电压关系用下式表示:

$$I = I_{ns} e^{\beta qV/kT} (1 - e^{-\frac{qV}{kT}})$$

经变换后

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{I}{e^{\frac{qV}{kT}} - 1}\right) &= \ln I_{ns} + \frac{q(\beta - 1)}{kT} \\ &= \ln I_{ns} - \frac{qV}{nkT} = P_1 + P_2 V \end{aligned}$$

式中 $\beta qV/kT$ 为势垒的降低与外加偏压的关系,

由于镜像力和界面层的存在,使得肖特基势垒随外加电压改变; I_{ns} 是反向饱和电流, $I_{ns} = A^* T^2 e^{-\frac{q\Phi_{ns}}{kT}}$, Φ_{ns} 即是界面肖特基势垒高度, A^* 为有效 Richardson 常数,GaN 的 A^* 约为 26.4; T 是绝对温度; n 是理想因子; P_1 和 P_2 是线性拟合参数.不同退火条件下 $I-V$ 曲线变换后如图 4 所示,经过线性拟合,所得的势垒高度、理想因子和退火温度的关系如图 5 所示.

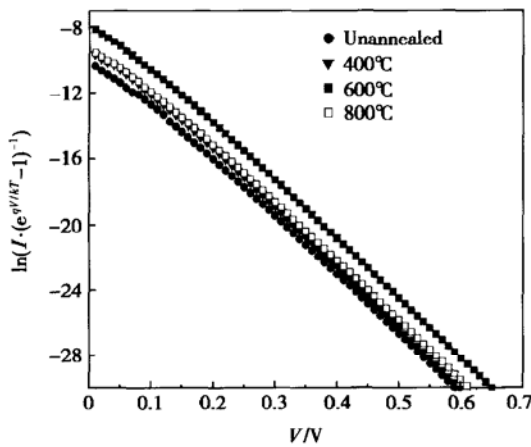


图 4 $\ln(\frac{I}{e^{qV/kT} - 1})$ 与电压的关系

Fig. 4 Curves of $\ln(\frac{I}{e^{qV/kT} - 1})$ versus V

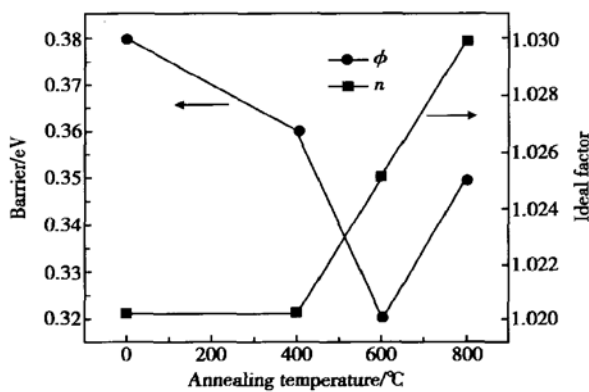


图 5 势垒高度、理想因子和退火温度之间的关系

Fig. 5 Barrier height and ideal factor related with annealing temperatures

从图 5 中可以看到理想因子随退火温度的升高而升高,肖特基势垒高度先下降,在退火温度达到 800°C 再升高,这说明退火前 Ti/i-GaN 界面形成了肖特基接触,肖特基势垒高度约为 0.38eV. 根据耗尽层 $x_d = [2\epsilon\epsilon_0 V/qN_D]^{1/2}$, ϵ 是 GaN 半导体的介电

常数,约为 9.5; N_D 是半导体中的载流子浓度,耗尽层宽度约为 60nm,隧穿几率参数 $E_{00} = (qh/4\pi) \times [N/(m^* \epsilon)]^{1/2}$, 约为 4.06meV, $kT/E_{00} = 6.4$ 说明在退火前热电子发射是电流的主要运输机制,而退火后理想因子的升高可能受到几个方面的影响,如镜像力导致的肖特基势垒,界面氧化层的改变,界面互扩散作用以及电流隧穿机制的改变等.因此,我们采用 AES 深度分布分析不同退火温度对 Ti/Al 与 GaN 界面的影响,如图 6 所示.四种样品在 GaN 的表面均观察到氧化层的存在,GaN 的表面 2nm 左右的氧化层可以导致势垒升高 0.2~0.3eV^[10].退火前,Ti,Al,GaN 界面清晰,Ti 向 GaN 内部有少量扩散,从 Al 元素俄歇峰的结合能位置可知表面薄层中的 Al 是以 Al₂O₃ 形式存在,向里则是金属 Al 的形式.和退火前相比,400°C 退火的界面仍然清晰,Ti 向 Al 中稍有扩散,界面氧化层变薄,这说明退火技术的引入有利于消除界面氧化物,导致肖特基势垒的降低.当提高退火温度到 600°C 时,界面区变宽,在界面到达前就观察到了 N 元素,同时 Al 穿过 Ti 薄层向 GaN 表面扩散,Ti 进一步向 Al 中扩散,在界面处 Ti,Al,Ga,N 四种元素共存.和 400°C 退火相比,其 $I-V$ 测试表明界面形成了欧姆接触,肖特基势垒下降,理想因子上升,这说明 Al,Ti,Ga,N 界面处三元系或四元系反应产物起到降低 Ti/GaN 接触势垒的作用.同时由于 N 元素向外扩散,界面处 N 空位的产生形成重掺杂区,假设这种界面反应的重掺杂浓度约 10^{19}cm^{-3} ,则 x_d 约 6nm,半导体界面耗尽层变薄,隧穿几率参数 E_{00} 约 40meV, $kT/E_{00} = 0.6$ 表明隧穿电流成为电流运输中主要机制,导致理想因子上升.当对 800°C 退火的样品进行观察时,发现 O 元素从表面到界面一直存在,N 元素继续向外扩散,退火温度的升高有利于界面反应的发生,但表面 Al 熔点较低,退火过程中形成的表面液相很容易被氧化,同时 O 元素穿过金属层向界面的扩散引起势垒升高,严重退化的表面使得欧姆特性变差,也给电极引线的制作带来困难.

4 结论

本文在 i-GaN 上使用 Ti/Al 接触在 N₂ 中 600°C 退火获得较低的比接触电阻 $3.03 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$,利用伏安特性和热电子发射理论研究了不同退火条件下 Ti/GaN 接触界面的电学特性.结果表

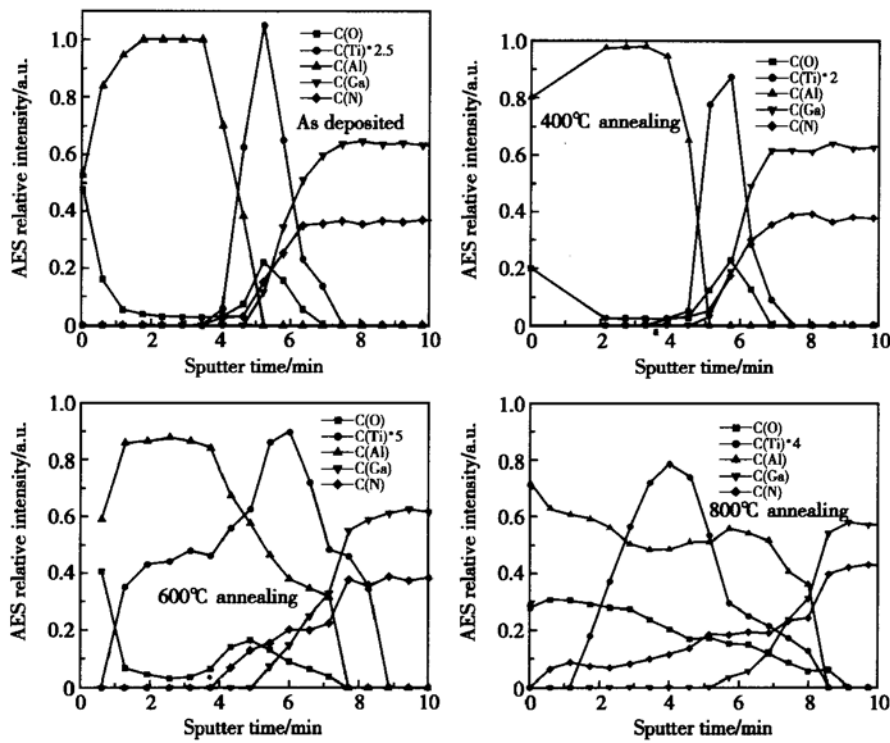


图 6 不同退火温度下样品的 AES 深度分布

Fig. 6 AES depth profile of the different annealing-treated samples

明肖特基势垒高度和比接触电阻随退火温度的升高而下降, AES 深度分布表明退火温度升高有利于 N 元素向表面扩散, 界面处 Al, Ti, Ga, N 三元系或四元系反应产物起到降低 Ti/GaN 接触势垒的作用. 界面处 N 空位的产生形成的重掺杂区, 使得隧穿电流成为电流运输中主要机制, 较高退火温度形成的欧姆接触是势垒高度降低和隧穿电流机制共同作用的结果.

参考文献

- [1] Brown J D, Boney J, Matthews J, et al. UV-specific (320–365nm) digital camera based on a 128×128 focal plane array of GaN/AlGaIn p-i-n photodiodes. *MRS Internet J Nitride Semicond*, 2000, 5(6): 1
- [2] Duboz J Y. GaN as seen by the industry. Paris, 2000: 71
- [3] Liu Q Z, Lau S S. A review of the metal-GaN contact technology. *Solid-State Electron*, 1998, 42: 677
- [4] Kim J K, Jang H W, Jeon C, et al. Reduction of ohmic contact resistivity on p-type GaN by surface treatment. *Current Applied Physic*, 2000, 1: 385
- [5] Jang H W, Kim J K, Jeon C M, et al. Room temperature ohmic contact on n-type GaN using plasma treatment. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 2001: 1
- [6] Jang H W, Kim K H, Kim J K. Low-resistance and thermally stable ohmic contact on p-type GaN using Pd/Ni metallization. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 1822
- [7] Bermudz V M, Tung T M, Doverspike K, et al. The growth and properties of Al and AlN films on GaN (0001). *J Appl Phys*, 1996, 79: 110
- [8] Binari S C, Dietrich H B, Kelner G, et al. Electrical characterisation of Ti Schottky barriers on n-type GaN. *Electron Lett*, 1994, 30: 909
- [9] Sze S M, Coleman D J Jr, Loya A. Current transport in metal-semiconductor-metal structures. *Solid-State Electron*, 1971, 14: 1209
- [10] Koide Y, Ishikawa H, Kobayashi S, et al. Dependence of electrical properties on work functions of metals contacting to p-type GaN. *Appl Surf Sci*, 1997, 117/118: 373

Effect of Rapid Thermal Annealing on Ti/Al-GaN Contacts^{*}

Li Xue, Kang Yong, Chen Jiangfeng, Li Xiangyang, Gong Haimei and Fang Jiaxiong

(State Key Laboratories of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Effect of rapid thermal annealing on Ti/Al-GaN contacts is investigated by I - V measurements and AES depth profile. Ohmic contact can be obtained under 60s annealing at 600°C in N₂ ambience. Experimental results indicate that increasing of annealing temperature can contribute to outdiffusion of N elements and compounds reaction at the interface. Formation of N vacancies yields heavily doped interface which results in tunneling current, ternary or quaternary compounds of Al, Ti, and Ga nitrides at the interface play a role in decreasing Schottky barrier height. Ohmic contact formed under higher temperature annealing is attributed to lower barrier height and tunneling current transport.

Key words: AES depth profile; ohmic contact; barrier height; tunneling current

PACC: 7340C; 7300

Article ID: 0253-4177(2004)11-1442-05

* Project supported by Science and Technology Committee of Shanghai(Nos. 011661082 and 01QA14045)

Li Xue female, was born in 1976, PhD candidate. She is working on GaN-based UV detector.

Received 10 November 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics