

文章编号: 1000-7032(2021)07-1065-09

Pd/p-GaN 欧姆接触退化机理

张帆^{1,2}, 王荣新^{3*}, 黄思溢¹, 田爱琴¹, 刘建平¹, 杨辉^{1,2*}

(1. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 纳米器件与相关材料研究部, 江苏 苏州 215123;

2. 上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 201210;

3. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 纳米真空互联实验平台, 江苏 苏州 215123)

摘要: 近几年, III-V 族半导体 GaN 由于其宽直接带隙, 在高温、高功率器件方面得到了广泛研究。但是, 目前 GaN 器件的性能依然受到了 p 型欧姆接触性能不良的限制, 在长期使用过程或高温环境中激光器等器件性能退化严重。因此, 获得性能优异的 p-GaN 接触仍然是一个巨大的挑战。虽然 Pd 基的金属体系已然在 p-GaN 获得了欧姆接触, 但是 Pd 与 GaN 接触之后的微观结构及其高温特性尚不为人知。本文针对常用于 p 型 GaN 接触的第一层金属 Pd 材料, 讨论了 Pd/p-GaN 接触界面的特性和退化机制。通过四探针测试仪、X 射线光电子能谱(XPS)和原子力显微镜(AFM)实验测试和分析对比, 发现 Pd/p-GaN 界面受到氧气和温度影响的退化过程。高温退火在界面处促成 Ga-Pd 合金相生成利于形成良好的接触, 但是在有氧参与的情况下, 金属的氧化反应超越其他因素成为主导, 致使界面和性能发生明显的退化。温度越高退化越严重, 甚至表面形貌状态完全改变, 由平滑的原子台阶形貌转化呈现出树枝状晶粒状态。因此, 保持 Pd 与 p-GaN 界面清洁、控制界面的氧成分不仅是形成合金态获得良好接触的关键, 而且也关系着器件的长期稳定和可靠, 是防止器件性能衰减和退化要害所在。

关键词: p 型 GaN; 欧姆接触; XPS; 界面

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210092

Degradation Mechanism of Pd/p-GaN Ohmic Contacts

ZHANG Fan^{1,2}, WANG Rong-xin^{3*}, HUANG Si-yi¹, TIAN Ai-qin¹, LIU Jian-ping¹, YANG Hui^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Nano-devices and Applications, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China;

2. School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China;

3. Vacuum Interconnected Nanotech Workstation, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

* Corresponding Authors, E-mail: rxwang2008@sinano.ac.cn; hyang2006@sinano.ac.cn

Abstract: GaN-based wide bandgap semiconductors and devices have been quickly emerging as a new frontier and cutting-edge technique. It is necessary to fabricate Ohmic contact for GaN device application. Pd is one of candidate metals for fabricating metal/p-GaN Ohmic contacts. Under the identical preparation conditions, different thickness Pd films were sputtered on p-GaN epilayers in sputtering chamber directly connected with MOCVD growth system. After the metal deposition, the samples were then annealed at 300 °C and 600 °C in ambient atmosphere of N₂:O₂ = 4:1 or under vacuum conditions for 90 s. They were measured and characterized by four-probe Van de Pauw, X-

收稿日期: 2021-03-16; 修订日期: 2021-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(11974378, 61834008, 61574160, 61804164, 61704184); 国家重点研究发展计划(2017YFE0131500, 2017YFB0405000, 2017YFB0403101); 江苏省自然科学基金(BK20180254)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(11974378, 61834008, 61574160, 61804164, 61704184); National Key Research and Development Program of China(2017YFE0131500, 2017YFB0405000, 2017YFB0403101); Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20180254)

ray photoelectron spectroscopy (XPS), and atomic force microscopy (AFM). It is found that the electrical properties and surface morphologies of samples were dependent on annealing ambient atmosphere and heat treatment temperature conditions. When the samples were annealed at 600 °C under high vacuum conditions, Ga can be diffused out from Pd/p-GaN interface. It would be helpful to make Ga and Pd reactive to become alloy as well as to produce Ga vacancy for Ohmic contact. While the samples were annealed in $N_2:O_2 = 4:1$ environment, however, oxidation of metal Pd and Ga becomes a dominant factor resulting in degradation of the Ohmic contacts. The higher the annealing temperature in oxygen environment, the worse the electrical properties. Surface morphologies of the annealed samples were completely changed from a smooth atomic step morphology to a dendritic polycrystal grain state if oxygen was participated into the interface during the annealing process. Therefore, avoiding oxygen incorporation at Pd/p-GaN interface shall be a key role in forming alloy and Ohmic contact, which favors the stability and reliability of device performance.

Key words: p-GaN; Ohmic contact; XPS; interface

1 引 言

在过去的十几年中, GaN 和 SiC 等第三代半导体材料由于具有宽直接带隙、稳定的化学性质、良好的抗辐照能力和高临界电场等特性, 其材料生长和器件制造发展迅速。特别是近年来, GaN 在高温、高频中的广泛应用倍受关注^[1-5]。2014 年, 获诺贝尔物理学奖的 Shuji Nakamura 预言 GaN 基材料与器件的发展正在步入一个快车道。因此, 一个以 GaN 为基础衬底的庞大规模的光电子和电子产业浪潮正在加速形成。

无论电子器件(大功率晶体管^[3])还是光电器件(LEDs^[4], 激光器^[5])均离不开接触电极的制备, 利用金属材料制备接触电极是实现器件功能必需的结构。金属与半导体接触后将产生金半接触势垒, 势垒的高度决定着电流电压特性为欧姆接触或是肖特基接触^[6], 也是制约器件性能的主要因素之一。因此, 电极材料的选择与制备以及高温、高频、大功率下器件性能的稳定就显得尤为重要。一般来说, n 型材料和 p 型材料制备欧姆接触选择的金属有所不同, 在 n-GaN 制备欧姆接触常用低功函数的金属 Ti、Al 等^[7-9], p-GaN 则选用高功函数的金属 Pd、Pt、Au、Ni 等^[10-11]。在正面出光的 LED 中常用 Ni/Au 作为透明接触金属, 然而对于激光器等在高电流密度和大功率下工作的器件而言, Ni/Au 作为接触金属时, 在工作一段时间后, 往往出现工作电压升高、器件性能严重退化等问题。而使用金属 Pd 作为接触金属则能够

有效地防止器件性能退化, 获得良好的电压稳定性和可靠性^[12-13]。目前, 选用 5.12 eV 功函数的 Pd 制备出的 p-GaN 欧姆接触依然存在接触电阻偏大、器件稳定性低、长时间工作串联电阻值不断增加等诸多问题, 需要进行深入研究。

GaN 的 Ga 极性表面对于氧原子的化学吸附非常活跃, 导致在表面上产生天然氧化物^[14]。表面氧化物会产生一个势垒, 阻碍载流子从金属向半导体的传输, 增加了欧姆接触的电阻值。因此, 在金属 Pd 沉积之前去除氧化物可以有效地降低接触电阻率^[15]。目前制备金属接触经常利用 H_2SO_4 、HCl、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、KOH 和王水等化学清洗的办法除去 GaN 表面的氧化物和表面沾污, 之后沉积金属材料, 再高温退火形成欧姆接触。然而, 人为前期清洗处理会造成 GaN 样品表面状态的不可控, 呈现出表面缺陷、费米能级钉扎等不理想因素。特别是对本身极性的 p-GaN 而言, 既需要利用高温有氧环境打断 Mg—H 键实现 Mg 杂质激活^[16-17], 又存在着极性 GaN 材料表面非常容易吸附杂质而形成表面缺陷态, 甚至形成氧化层的可能, 如此不仅改变了金半接触的势垒高度, 而且金半界面氧的存在也将促使器件稳定性变差导致性能退化等问题。例如, 在器件制备工艺中金属 Pd 和 p-GaN 形成欧姆接触时, 退火气氛通常选用氧环境, 使得 H 与 O 结合进一步激活 Mg, 提升欧姆接触性能, 期间发生氧化是不可避免的。在高温退火过程中, 特别是有氧高温环境下, 一方面氧会扩散进入器件内部成为缺陷释放/捕获电子影

响载流子输运;另一方面,电极金属和 Ga (GaN) 形成合金^[15] 获得欧姆接触^[18-21], 期间也将出现互扩散、化学反应 (Ga、Pd 等氧化) 等现象。有文献报道, 氧与金属 Pd 在高温下反应成为 PdO^[22-23], 电阻升高^[24]。如此异常复杂的 Pd 和 GaN 界面状态及其变化等导致对载流子传输的机理尚不十分清楚, 甚少有人涉足, 尤其金属与半导体接触界面化学状态变化对器件性能退化影响的研究有待加强。

本文借助真空互联系统 (真空度 $< 4.0 \times 10^{-8}$ Pa (3×10^{-10} torr)), 将生长 GaN 的 MOCVD 设备通过氮气手套箱与工艺设备、表面分析设备利用真空管道连接在一起, 有效地控制了样品表面状态, 重点研究了不同环境、温度等退火条件下金属 Pd 与 GaN 表界面微观结构、组分、化学状态等演变情况, 发现有氧高温下 Pd 极易氧化, Pd 的氧化导致电阻升高, 电学性能随之恶化, 进而导致器件性能下降。本工作揭示了 Pd/P-GaN 高温条件的微观结构以及金属覆盖层的结构演变, 对于高功率和高温下 GaN 器件的实际应用具有极其重要的意义。

2 实 验

使用德国 Aixtron 公司生产的近耦合喷淋头型设备 (Close coupled showerhead, 简称 CCS)、采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 法生长样品, 在蓝宝石 (0001) 衬底上分别生长了 $4 \mu\text{m}$ 的 n-GaN、500 nm 的 p-GaN、掺 Mg 浓度为 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 20 nm 厚的 p^{++} -GaN 膜, 结构如图 1 所示。生长完成之后, 通过氮气手套箱及超高真空 (UHV) (真空度 $< 1.3 \times 10^{-8}$ Pa (10^{-10} torr)) 管道传送至磁控溅射设备 (Sputter, 本底真空 $< 6.7 \times 10^{-7}$ Pa (5×10^{-9} torr)), 在不加热基底的情况下溅射 2, 4, 6, 8 nm 等不同厚度的金属 Pd, 之后样品通过管道传送至快速退火炉内, 分别在不同气氛 ($\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$ 和真空 $< 6.7 \times 10^{-7}$ Pa (5×10^{-9} torr)) 下进行时间为 90 s、温度为 573 K 和 873 K 的退火处理。生长 p-GaN 表面的原始信息和 Pd/GaN 界面的元素组成及元素价态变化使用单色 Al K α (1486.7 eV) 型号为 PHI5000X 射线光电子能谱 (XPS) 进行监测, 在测试 0 ~ 3 000 eV 宽谱扫描后, 针对关注的碳、氧、钡、镓和氮等元素进一步精选检测, 通过旋转不同角度获得样品深度变化

的信息, 借助成熟的标准商用 CasaXPS 软件分析了对应的测试谱图, 得到样品退火前后化学状态的变化情况。利用 Napson CRESBOX 半自动四探针测试仪测试样品薄膜电阻特性。样品表面形貌使用 OXFORD 公司的 Asylum Research MFP-3D 原子力显微镜 (AFM) 进行测试表征。

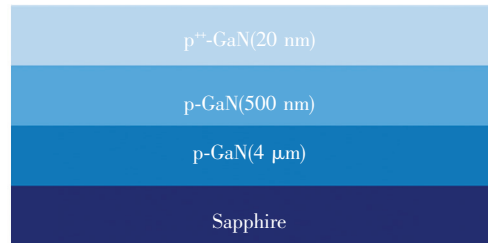


图1 p型 GaN 样品结构图

Fig. 1 Structure diagram of p-type GaN sample

3 结果与讨论

图 2 给出了在 p-GaN 样品上溅射不同厚度金属 Pd、不同退火温度以及不同退火气氛下电阻率的变化, 从图中可以发现一定的规律性。对于未退火样品来说, 随着金属厚度增加, Pd 薄膜的电阻率降低, 即 Pd 薄膜的电阻率从 2 nm 的 $7.7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 8 nm 的 $2.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 也就是说, Pd 薄膜厚度越厚越接近于 $1.08 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ Pd 体材料的电阻率。对于真空环境下退火样品而言, 与未退火样品的电阻率数值及变化趋向十分相近; 对于 $\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$ 气氛环境下退火样品呈现出随着退火温度升高, 电阻率发生明显升高的趋势。在 GaN 衬底上沉积单一金属材料, 影响其电阻率的主要因素包括金属薄膜厚度、薄膜均匀性、表面状态、薄膜微结构、界面效应、化学

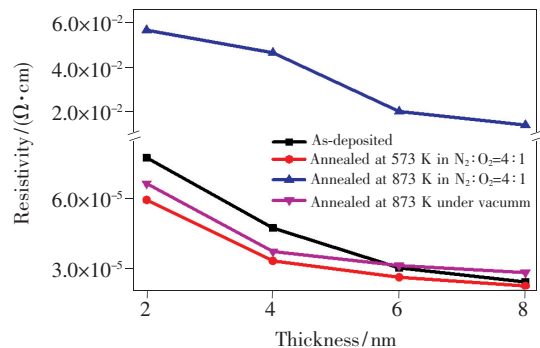


图2 沉积不同溅射金属厚度和不同退火条件下样品的电阻率

Fig. 2 Variation of the resistivity of the sample as-deposited and annealed at different conditions

状态变化等。为探究其中的原因,我们分别对样品进行了 AFM 和 XPS 测试。

首先对未退火的情况进行分析,图 3(a)~(d)给出了 MOCVD 生长的 p-GaN 表面、沉积 2 nm Pd 薄膜 AFM 测试图像以及不同角度下测试 Ga3d 核心能级的 XPS 测试曲线,从 AFM 测试图像中观察到无论是 p-GaN 还是 GaN 上沉积不同厚度(2,4,6,8 nm)Pd 的样品表面均呈现明显的外延生长原子台阶形貌(未全部给出 AFM 测试图像),表明沉积的 Pd 薄膜表面平整且均匀一致。图 3(a)中 p-GaN 样品上 XPS 测试的 Ga3d 峰主要的自于 Ga—N、Ga—O、Ga—Ga 和 N2s 等 4 种成键结合能峰^[25],通过分析各个峰面积比例关系可以发现 GaN 样品表面上 C、O 元素含量很低,即 Ga—O 键所占比例很低,表明 p-GaN 表面 Ga 的氧化程度极低,为形成良好的欧姆接触提供了极为有利的前提条件。从图 3(c)典型的 Pd(2 nm)/p-GaN 样品变角度 XPS 测试的 Ga3d 峰可以观察到,随着测试发射角 θ 的增大,Pd(2 nm)/p-GaN 中的 Ga3d 峰向较高能量偏移。实际上,XPS 测试时电子逸出深度取决于材料中元素的结

合能,与测试发射角(θ)的关系为 $\lambda \sin\theta$,其中 λ 是电子的非弹性平均自由程。根据 NIST 数据库^[26]中的 TPP-2M 方法^[27]计算,GaN 中 Ga3d 的电子的 λ 值为 2.6 nm。图 3(d)显示出 Ga3d 峰的结合能随检测深度(大约 3λ)的变化趋势,这意味着 GaN 表面层中存在明显的能带弯曲现象,越接近 Pd(2 nm)/p-GaN 界面区域结合能越低。由于 Ga—Ga 金属键^[25]和 Ga—Pd 金属键^[28]结合能的范围均在 15~20 eV 区间,说明金属键(Ga—Ga 或 Ga—Pd)成分增大。我们知道,在溅射过程中,主要是利用电场离化气体,产生等离子体,轰击靶材,从靶材上脱离的高能粒子到达样品表面、吸附并沉积成为薄膜。在 Pd 沉积 GaN 衬底的初期,Pd 到达 GaN 的表面,与 GaN 表面的 Ga 结合易形成 Pd—Ga 结合键,产生 Pd_xGa_y 合金态^[29],与上述 XPS 测试结果十分吻合,即 Ga—Pd 金属键成分增大 Ga3d 峰向低结合能方向偏移。随着 Pd 原子的不断到来,GaN 表面被完全覆盖,Pd—Pd 逐渐增多,薄膜厚度增厚, Pd_xGa_y 合金态的比例在沉积的 Pd 薄膜中的份额越来越低,因此,电阻率的数值表现出上述情况。随着金属厚度增加,

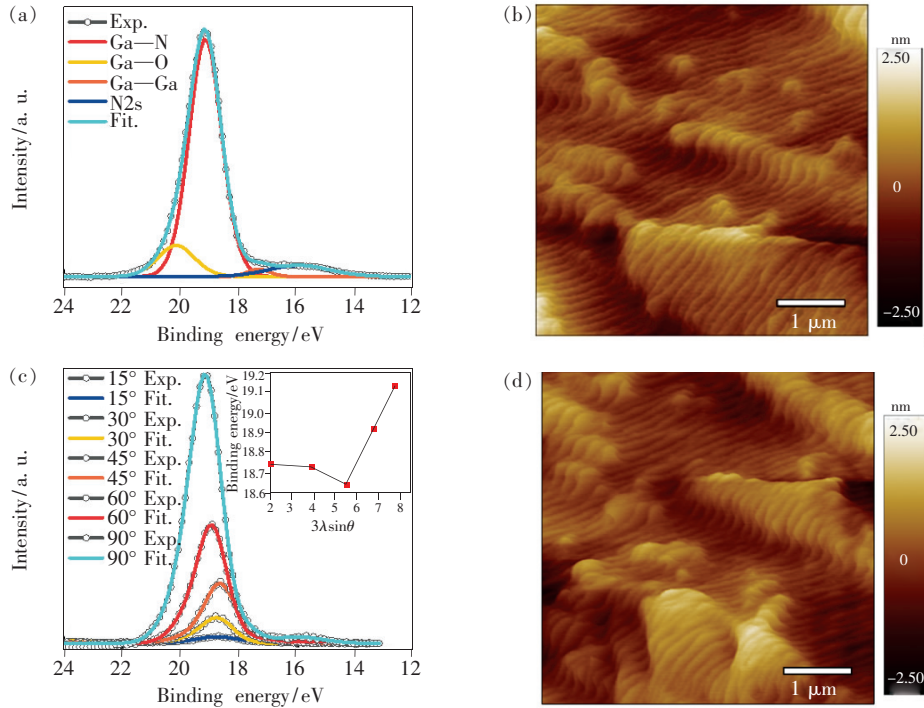


图 3 (a)p-GaN 表面 Ga3d 核心能级的原始信息;(b)为 p-GaN 表面 AFM 表面形貌;(c)2 nm Pd/p-GaN 样品的 Ga3d 核心能谱(插图显示了 Ga3d(Ga—N) 峰的结合能随检测深度的变化);(d)2 nm Pd/p-GaN 表面 AFM 表面形貌。

Fig. 3 (a)High-resolution XPS spectra of Ga3d core energy level on p-GaN surface. (b)AFM surface morphology of p-GaN surface. (c)Ga3d core energy spectra of 2 nm Pd/p-GaN sample(inset shows the binding energy of Ga3d(Ga—N) peak changes with the detection depth). (d)AFM surface morphology of 2 nm Pd/p-GaN surface.

Pd 薄膜的电阻率降低,更趋向于 Pd 体材料的电阻率。下文还将详细分析 Pd_xGa_y 对薄膜电阻率的影响。

接着讨论退火处理对电阻率的影响。由于 573 K 是金属 Pd 与 GaN 刚开始发生反应的温度,而 873 K 是在金属 Pd/Pt/Au 与 GaN 形成良好欧姆接触的最佳温度,因此选取这两个关键温度作为研究比较。对于退火样品,从图 2 中同样可以发现随着金属厚度增加而 Pd 薄膜电阻率减低的规律。在 $\text{N}_2:\text{O}_2=4:1$ 的气氛下,当金属厚度保持不变时,随着退火温度升高,电阻率出现先有所下降、再迅速升高的趋势,溅射 2,4,6,8 nm 金属 Pd 的样品的电阻率都呈现相同的趋势。此外,与未退火的样品相比,退火后多数 Pd 薄膜的电阻率数值略显减低。退火处理对薄膜电阻率和 Pd 与 p-GaN 界面的影响有可能来自两个方面:(1) 高温下原子能获得足够的能量而移动,这有利于消除薄膜的缺陷,提高薄膜的致密度,改变薄膜的电阻率;(2) 出现互扩散、化学价态和化学状态等变化,如合金、氧化等改变薄膜电阻率。薄膜中合金态、氧化态对电特性的影响可以借助 XPS 进行分析了解。为此,利用 XPS 测试了不同退火温度的 Pd/p-GaN 样品。图 4(a)、(b)、(c) 给出了典型的 Pd(4 nm)/p-GaN 测试结果,从图中可以发现 Ga3d、Pd3d 和 O1s 峰位在 $\text{N}_2:\text{O}_2=4:1$ 的气氛下退火前后的变化趋势,样品的 Ga3d 峰位由未退

火时的 (19.3 ± 0.1) eV 移动到 573 K 退火后的 (18.9 ± 0.1) eV, Ga3d 结合能降低说明除 Ga—N 键等外,金属键(Ga—Pd 键或/和 Ga—Ga 键)结合能成分增大^[25],或形成 Ga—Pd 合金相^[30],或 N 脱离 Ga—Ga 结合加强。比较退火前后样品也观察到 Pd3d5/2 峰位从 (335.5 ± 0.1) eV 向低结合能方向偏移到 (335.2 ± 0.1) eV 的现象,证明金属原子之间结合键增强,薄膜内部空隙减少,结构更加紧凑,同时亦或 Pd 与 Ga(p-GaN) 发生反应,生成合金相,即退火有利于形成 Ga—Pd 合金相;同时我们还注意到峰型展宽,拟合半峰宽数值从 1.19 eV 增加到 1.38 eV,高结合能端峰强明显增高,金属 Pd 可能与 O 反应发生了氧化,致使 PdO 成分增强。有文献报道,在 531 K 以上时 Pd 会氧化生成 PdO^[31],与我们的观察相吻合,证实了我们上述提出的影响因素来自两个方面的判断。一般情况下,观测氧化态还需与 O1s 共同分析,由于数据库显示 O1s 结合能是 532 eV, Pd3p 结合能是 531 eV,二者峰位近乎完全重叠,无法分辨。图 4(c) 显示了在 573 K 退火温度获得结合能峰在 526 ~ 544 eV 区间的 O1s/Pd3p 能谱, Pd3p3/2 的峰和 O1s 基本重合,极不易分辨清楚。对比未退火样品,依然可以发现 Pd 峰型略微展宽,通过拟合获得了 Pd/PdO 的比例关系,其数值从 3.9 减小到 3.4,仅仅变化了 13%。这也表明,当 Pd/p-GaN 样品在空气中较低温度(低于 573 K)

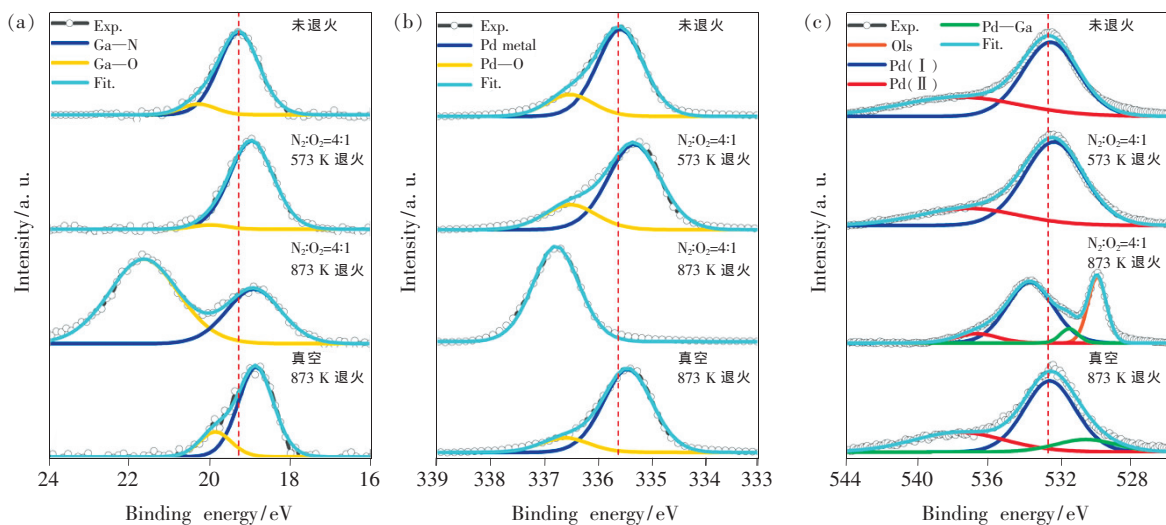


图 4 4 nm Pd/p-GaN 在 $\text{N}_2:\text{O}_2$ 气氛和超高真空不同退火温度下的 XPS 能谱。(a) Ga3d 核心能级;(b) Pd3d5/2 核心能级;(c) O1s/Pd3p 核心能级。

Fig. 4 4 nm Pd/p-GaN as-deposited and annealed at different temperatures in $\text{N}_2:\text{O}_2$ atmosphere and ultra-high vacuum condition. (a) Ga3d core energy level. (b) Pd3d5/2 core energy level. (c) O1s/Pd3p core energy level.

退火过程时,金属 Pd 既与 Ga 生成合金,又与 O 反应生成 PdO,与未退火的样品电特性相比,阻值虽略有降低,但影响非常有限。

为了深入了解和区分清楚上述提及的哪些是影响薄膜电特性的主导因素,在 $N_2:O_2 = 4:1$ 的气氛下,将退火温度进一步升高到 873 K, Ga3d 明显地分裂成为两个峰,其中高能量处呈现出 Ga—O 结合峰,结合能在 (21.6 ± 0.1) eV 左右,低能量的峰则依然类似 573 K 退火情况,结合能在 (18.9 ± 0.1) eV 左右,主要为 Ga—N 和 Ga—Pd 峰等。从图 4(c) 所示 O1s/Pd3p 结合能图谱中也清晰地观察到 O1s 和 Pd3p 分裂,展现出了 (530.1 ± 0.1) eV 和 (533.7 ± 0.1) eV 两个独立峰,低能端的 530 eV 结合能峰为 O1s,由 O—Ga、O—Pd 等组成^[32],高能端 534 eV 结合能峰则反映出 Pd3p 的信息。此外, Pd3d 峰同样显示出相应的变化趋势,不仅 Pd3d_{5/2} 峰位明显从未退火时 (335.5 ± 0.1) eV 偏移至 (336.6 ± 0.1) eV,而且 Pd3d_{5/2} 峰型也由金属的非对称峰型转变成成为非常明显的 Pd 的氧化态峰型,说明 Pd 发生了严重氧化,高温下 Pd 易发生氧化与文献报道一致^[21,31]。虽然理论上预计随着退火温度升高,金属 Pd 也将容易与 Ga(p-GaN) 发生反应生成合金相,但是由于峰型的变化和峰位的明显偏移,使得低能端 Pd 形成的合金态情况无法清晰地加以分辨。

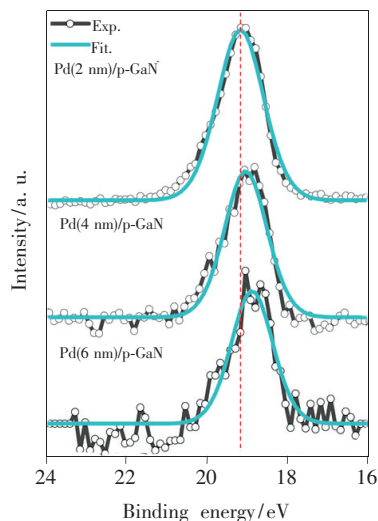


图 5 不同厚度 Pd 在 873 K 退火真空气氛退火 Ga3d 核心能级

Fig. 5 High-resolution XPS Ga3d core energy level of different thickness Pd on GaN annealed at 873 K under vacuum condition

由于在 $N_2:O_2 = 4:1$ 的气氛下退火不仅造成薄膜材料氧化,还会出现互扩散、合金以及薄膜内部缺陷减少等并存状态的可能性。为了加以区别清楚,需避免氧气等气氛对电特性的影响,借助真空高温退火,研究其他因素的作用。在 573 K 退火时,与 $N_2:O_2 = 4:1$ 气氛下略微发生了合金和氧化不同,在真空条件下退火,表面形貌与未退火几乎没有变化,XPS 分析 Ga 和 Pd 等元素没有明显的价态变化,对应结果不在这里展示。图 5 给出了 873 K 真空退火后 p-GaN 上不同厚度 Pd 薄膜测试的 XPS 谱中 Ga3d 的变化情况,可以看到随着 Pd 厚度增加, Ga3d 结合能依次减小,与未退火 (19.2 ± 0.1) eV 相比,从 2 nm Pd/p-GaN 的 (19.1 ± 0.1) eV,移动至 4 nm Pd/p-GaN 的 (19.0 ± 0.1) eV,进一步降低至 6 nm Pd/p-GaN 的 (18.8 ± 0.1) eV。正如上文所述, Ga3d 峰的结合能向低能端移动表明金属结合键成分加强, Pd3d_{5/2} 的峰同样表现出向更低的结合能方向移动,金属 Pd 与 Ga 合金化趋势明显。也就是说, 873 K 真空退火明显地增强合金化,有利于形成 Ga-Pd 合金相, Pd_xGa_y 合金总量增多。与相同厚度未退火样品的 XPS 测试数据比较,我们还发现可以获得更加清晰明确的 Ga3d 信息,表明 GaN 中的 Ga 原子在高温下从 GaN 表面向金属层中扩散, Ga 的向外扩散在两个方面改变 Pd/p-GaN 的电流电压特性:(1)使得 GaN 表面 Ga/N 比例减小,有可能产生 Ga 空位,将有助于 p-GaN 的欧姆接触的实现^[33]; (2) Pd 薄膜内 Ga 总量增多,促进 Ga 与 Pd 形成 Ga-Pd 合金的几率增大, Pd_xGa_y 合金总含量更多。与未退火样品相比,随着厚度增加,真空退火后的样品出现电阻率相对降低的情况,而且下降趋势逐渐变缓慢,甚至产生电阻率略高的情况,表明与纯 Pd 薄膜相比, Ga-Pd 合金的电阻率略微加大,导电机制发生变化。结合退火之后样品的电阻率以及 Ga3d、Pd3d_{5/2}、Pd3p 和 O1s 能谱验证了真空退火与气氛退火的明显差异,即 $N_2:O_2$ 气氛下退火温度越高金属 Pd 越容易被氧化, Ga 和 Pd 氧化是导致薄膜电阻率急速升高的主导原因。薄膜电阻的显著增大将导致器件发热问题加剧,继而造成器件严重退化。

Pd/p-GaN 表面形貌和微结构同样与退火条件有关,图 6(a) ~ (d) 给出了 4 nm Pd/p-GaN 退火前后表面形貌的演变,在超高真空中 873 K 退

火以及 $N_2:O_2 = 4:1$ 气氛中 573 K 退火的样品上观察到与未退火情况类似状况,基本保留了清晰的原子台阶形貌。在 $N_2:O_2 = 4:1$ 气氛下,当退火温度从 573 K 继续升高到 873 K 时,表面形态明显变化,高温退火导致材料中各类原子迁移、扩散,甚至 Ga 与 Pd 形成合金、氧化反应等效应更加剧烈,伴随着新生成的氧化钬和氧化镓的出现,原子台阶消失,显示出颗粒状特征^[30]。有报道指

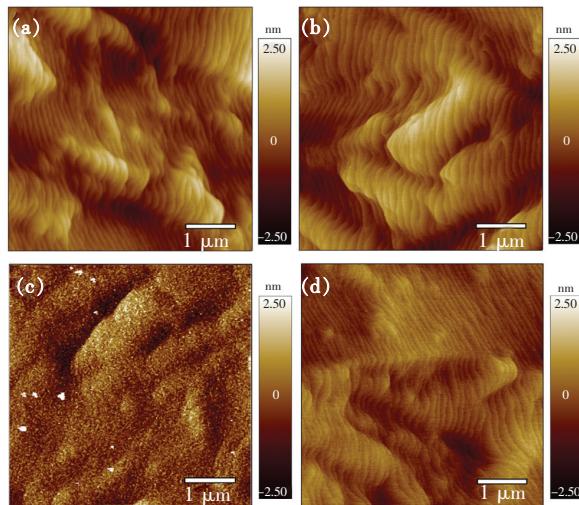


图6 4 nm Pd/p-GaN 的 AFM 测试形貌。(a) 未退火形貌;(b) $N_2:O_2 = 4:1$ 气氛 573 K 退火形貌;(c) $N_2:O_2 = 4:1$ 气氛 873 K 退火形貌;(d) 超高真空 873 K 退火形貌。

Fig. 6 AFM surface morphology of 4 nm Pd/p-GaN. (a) As-deposited morphology. (b) Annealed at 573 K in $N_2:O_2 = 4:1$ atmosphere. (c) Annealed at $N_2:O_2 = 4:1$ atmosphere in 873 K. (d) Annealed at 873 K under UHV.

出,载流子在非连续结构中传输受到间断和界面的影响,导电特性严重恶化^[34],这是在 N_2 和 O_2 混合条件下退火的典型形态^[35],也再次验证了上述推论。

4 结 论

结合 XPS 和 AFM 实验结果分析,研究了在退火过程中,退火温度、退火气氛对 Pd/p-GaN 的接触电阻率的影响。在室温下,当金属 Pd 溅射在洁净的 p-GaN 表面时,无论是来自溅射高能量粒子轰击带来的转移还是高温条件下的退火均有助于 Ga-Pd 合金相形成,并且随着厚度增加以及温度升高,Ga-Pd 合金量增加。但是,在 $N_2:O_2 = 4:1$ 气氛下,金属 Pd、GaN 与气氛中提供的氧发生反应生成氧化钬和氧化镓等氧化物,氧化物的产生掩盖了合金、互扩散效应成为主导因素,使得薄膜及接触等电性能迅速退化。因此,在器件制备工艺过程中,需要尽量避免 GaN 样品表面氧气残留,以避免后期高温处理过程中 GaN 界面处氧气参与。促使接触界面形成 Ga-Pd 等合金相,改善欧姆接触特性,防止界面氧化成为保证器件可靠且稳定重要的一个环节。

感谢中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 Nano-X 的技术支持。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210092>.

参 考 文 献:

- [1] WU Y, CHEN C Y, DEL ALAMO J A. Electrical and structural degradation of GaN high electron mobility transistors under high-power and high-temperature direct current stress [J]. *J. Appl. Phys.*, 2015, 117(2):025707-1-6.
- [2] SAADAT O I, CHUNG J W, PINER E L, et al. Gate-first AlGaIn/GaN HEMT technology for high-frequency applications [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2009, 30(12):1254-1256.
- [3] KHAN A K, ALIM M A, GAQUIERE C. 2DEG transport properties over temperature for AlGaIn/GaN HEMT and AlGaIn/InGaIn/GaN pHEMT [J]. *Microelectron. Eng.*, 2021, 238:111508.
- [4] AHMAD S, RAUSHAN M A, SIDDIQUI M J. Achievements and perspectives of GaN based light emitting diodes: a critical review [C]. 2017 *International Conference on Trends in Electronics and Informatics (ICEI)*, Tirunelveli, India, 2017:224-229.
- [5] NAKAMURA S, FASOL G. *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
- [6] SZE S M. *Physics of Semiconductor Devices* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1981.

- [7] RUVIMOV S, LILIENTAL-WEBER Z, WASHBURN J, *et al.* Microstructure of Ti/Al and Ti/Al/Ni/Au Ohmic contacts for n-GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69(11):1556-1558.
- [8] LUTHER B P, MOHNEY S E, JACKSON T N, *et al.* Investigation of the mechanism for Ohmic contact formation in Al and Ti/Al contacts to n-type GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(1):57-59.
- [9] JACOBS B, KRAMER M C J C M, GELUK E J, *et al.* Optimisation of the Ti/Al/Ni/Au Ohmic contact on AlGaIn/GaN FET structures [J]. *J. Cryst. Growth*, 2002, 241(1-2):15-18.
- [10] HO J K, JONG C S, CHIU C C, *et al.* Low-resistance Ohmic contacts to p-type GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(9):1275-1277.
- [11] CHO H K, HOSSAIN T, BAE J W, *et al.* Characterization of Pd/Ni/Au Ohmic contacts on p-GaN [J]. *Solid-State Electron.*, 2005, 49(5):774-778.
- [12] 曾畅. GaN 基激光器结构设计与关键工艺研究 [D]. 北京:中国科学院研究生院, 2012.
ZENG C. *Investigations on Device Structure and Key Processing of GaN-based Lased Diodes* [D]. Beijing: Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, 2012. (in Chinese)
- [13] PAN C C, CHEN G T, HSU W J, *et al.* Thermal stability improvement by using Pd/NiO/Al/Ti/Au reflective Ohmic contacts to p-GaN for flip-chip ultraviolet light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(6):062113-1-3.
- [14] SPICER W E, LILIENTAL-WEBER Z, WEBER E, *et al.* The advanced unified defect model for Schottky barrier formation [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Process. Phenom.*, 1988, 6(4):1245-1251.
- [15] KIM J K, LEE J L, LEE J W, *et al.* Low resistance Pd/Au Ohmic contacts to p-type GaN using surface treatment [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(20):2953-2955.
- [16] KUO C H, CHANG S J, SU Y K, *et al.* Low temperature activation of Mg-doped GaN in O₂ ambient [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41(2A):L112-L114.
- [17] ANDERSON T J, FEIGELSON B N, KUB F J, *et al.* Activation of Mg implanted in GaN by multicycle rapid thermal annealing [J]. *Electron. Lett.*, 2014, 50(3):197-198.
- [18] GRODZICKI M, MAZUR P, ZUBER S, *et al.* Pd/GaN(0001) interface properties [J]. *Mater. Sci. -Poland*, 2014, 32(2):252-256.
- [19] WANG L, NATHAN M I, LIM T H, *et al.* High barrier height GaN Schottky diodes: Pt/GaN and Pd/GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(9):1267-1269.
- [20] TREXLER J T, PEARTON S J, HOLLOWAY P H, *et al.* Comparison of Ni/Au, Pd/Au, and Cr/Au metallizations for Ohmic contacts to p-GaN [J]. *MRS Online Proc. Libr.*, 1996, 449(1):1091-1096.
- [21] LIU Q Z, LAU S S. A review of the metal-GaN contact technology [J]. *Solid-State Electron.*, 1998, 42(5):677-691.
- [22] TURA J M, REGULL P, VICTORI L, *et al.* XPS and IR(ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods [J]. *Surf. Interface Anal.*, 1988, 11(8):447-449.
- [23] BRUN M, BERTHET A, BERTOLINI J C. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO [J]. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1999, 104(1-3):55-60.
- [24] LI Z C, HUANG R, CHEN X, *et al.* The significant effect of carbon and oxygen contaminants at Pd/p-GaN interface on its Ohmic contact characteristics [J]. *Phys. Status Solidi (a)*, 2021, 218(4):2000603.
- [25] HUANG R, LIU T, ZHAO Y F, *et al.* Angular dependent XPS study of surface band bending on Ga-polar n-GaN [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 440:637-642.
- [26] POWELL C J, JABLONSKI A. NIST electron inelastic-mean-free-path database 71, version 1.0 [G]. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 1999.
- [27] TANUMA S, POWELL C J, PENN D R. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50 – 2 000 eV range [J]. *Surf. Interface Anal.*, 1994, 21(3):165-176.
- [28] GARCÍA-TRENCO A, WHITE E R, REGOUTZ A, *et al.* Pd₂Ga-based colloids as highly active catalysts for the hydrogenation of CO₂ to methanol [J]. *ACS Catal.*, 2017, 7(2):1186-1196.
- [29] GRODZICKI M, MAZUR P, PERS J, *et al.* Formation of GaPd₂ and GaPd intermetallic compounds on GaN(0001) [J]. *Appl. Phys. A*, 2015, 120(4):1443-1451.
- [30] KRACKER M, WISNIEWSKI W, RÜSSEL C. Textures of Au, Pt and Pd/PdO nanoparticles thermally dewetted from thin

metal layers on fused silica [J]. *RSC Adv.*, 2014,4(89):48135-48143.

- [31] ZEMLYANOV D, ASZALOS-KISS B, KLEIMENOV E, *et al.* *In situ* XPS study of Pd(111) oxidation. Part 1: 2D oxide formation in 10^{-3} mbar O_2 [J]. *Surf. Sci.*, 2006,600(5):983-994.
- [32] GABASCH H, UNTERBERGER W, HAYEK K, *et al.* *In situ* XPS study of Pd(111) oxidation at elevated pressure, Part 2: palladium oxidation in the 10^{-1} mbar range [J]. *Surf. Sci.*, 2006,600(15):2980-2989.
- [33] JANG H W, LEE J L. Mechanism for Ohmic contact formation of Ni/Ag contacts on p-type GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004,85(24):5920-5922.
- [34] WANG R X, TAO X M, WANG Y, *et al.* Microstructures and electrical conductance of silver nanocrystalline thin films on flexible polymer substrates [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2010, 204(8):1206-1210.
- [35] KIM C C, KIM W H, JE J H, *et al.* Structural evolution of Pd/GaN (0001) films during postannealing [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2000,3(7):335-337.



张帆(1994-),男,山西太原人,硕士研究生,2017年于中北大学获得学士学位,主要从事 GaN 半导体蓝光激光器的研究。

E-mail: fzhang2019@sinano.ac.cn



杨辉(1961-),男,天津人,博士,研究员,1991年于中国科学院半导体研究所获得博士学位,主要从事 III-V 族化合物半导体的材料生长、物理分析及器件的研究。

E-mail: hyang2006@sinano.ac.cn



王荣新(1963-),女,河北石家庄人,博士,正高级工程师,2005年于中国香港大学获得博士学位,主要从事微纳加工工艺、半导体器件的制备和表征研究。

E-mail: rxwang2008@sinano.ac.cn