材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023031701

Ag与p型GaP欧姆接触的表面特性分析

罗彩任，汤英文*，赵世彬

（闽南师范大学 物理与电信工程学院，福建 漳州 363000）

摘　要： 在p型GaP表面制作Ag电极，并利用退火环境令金属和半导体的接触界面产生良好的欧姆接触。通过扫描电子显微镜（SEM）、俄歇电子能谱（AES）以及X射线光电子能谱（XPS）的表征分析与对比，研究了不同退火环境对欧姆接触表面特性的影响。结果表明：退火时间过短，获得能量自由移动的原子移动面积小，不利于提高样品表面致密性；退火温度过高，欧姆接触表面的晶粒又容易发生球聚现象，造成样品表面的粗糙程度加剧。另外，在退火过程中，发生的相互扩散、形成化合物和合金相以及氧化反应也会对欧姆接触表面特性产生影响。其中，氧化反应较其他反应更为剧烈，对比接触电阻率的影响更大。因此，适宜的退火环境和有效控制氧化反应是增强欧姆接触性能的关键。

关键词： p型GaP；欧姆接触；表面特性

中图分类号： O482.31　**文章编号：** 1001－5868(2023)03－0417－05

Analysis of the Surface Properties of Ag and p-GaP Ohm Contacts

LUO Cairen，TANG Yingwen，ZHAO Shibin

（School of Physics and Information Engineering，Minnan Normal University，Zhangzhou 363000，CHN）

Abstract： The Ag electrodes were fabricated on the p-type gap surface，and the annealing environment was used to make good Ohmic contact at the contact interface between the metal and the semiconductor. The influence of different annealing environments on Ohmic contact surface was also investigated by characterization and comparison of scanning electron microscope (SEM)，Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that if the annealing time is too short，the area of atoms moving freely with energy is small，which is not conducive to improving the surface denseness of the sample. And if the annealing temperature is too high，the grains on the Ohmic contact surface are easy to merge，causing the roughness of the sample surface to increase. In addition，during the annealing process，the mutual diffusion，the formation of the compound and the alloy phase，and the oxidation reaction will also affect the Ohmic contact surface characteristics. Among them，the oxidation reaction is more intense than other reactions and has a greater effect than the contact resistivity. Therefore，a suitable annealing environment and effective control of the oxidation reaction are key to enhance the Ohmic contact performance.

Key words： p-GaP；Ohmic contact；surface characteristic

收稿日期：2023－03－17.

基金项目：应用光学国家重点实验室开放基金项目(SKLA02021001A11).

* **通信作者：**汤英文　**E-mail：**28995299@qq.com

0 引言

半导体器件的生产中一般都需要欧姆接触电极。对于优质的欧姆接触电极，所需要的比接触电阻率低且不对元件的功能产生任何附加的干扰。在实际操作过程中，降低金属和半导体界面接触势垒或者在欧姆接触表面产生的一种高掺杂半导体是制备良好欧姆接触电极的基本途径[1-4]。降低金属半导体接触界面的势垒高度可通过将沉积在半导体上的金属在退火环境中进行高温退火来实现，进行高温退火后的金属和半导体会发生反应形成化合物，以此来降低势垒高度，形成欧姆接触[5]；而高掺杂半导体则是通过生长外延片来形成，高掺杂形成的半导体不改变金属和半导体接触界面的势垒高度，而改变接触界面的势垒宽度，提升电子隧道贯穿的几率，形成欧姆接触[6]。近年来，GaP 化合物半导体材料在制成电致发光器件方面，具有功率消耗低、响应快和可靠性高等特点[1]，使其在器件欧姆接触电极制作上发挥重要作用，加快其自身发展进程。但 GaP 的禁带宽度大、电阻率高、表面态密度大，使其要与金属形成良好的欧姆接触电极将面临很多难题。研究 GaP 的欧姆接触的表面特性，对提高 p 型 GaP 半导体器件的性能，延长器件的使用寿命和保持其稳定性具有重要意义。

Ag 是金属体系中具有最高反射率的金属，反射蓝绿光可以达到 96%[7]。已在禁带宽度比 GaP 大的 GaN 化合物半导体材料中得到广泛研究。而在 GaP 相关研究中，还鲜有看到与 Ag 进行欧姆接触的类似报道。现有的研究主要对以 Au 和 Au 基合金的 p-GaP 的欧姆接触层[2-4,8-11]。研究内容包括退火前后接触表面的变化、退火过程中产生相互扩散和形成合金、以及氧化反应对欧姆接触特性的影响。以 Au 作为接触金属的合金价格昂贵，且常用的 AuBe 合金中的 Be 元素有剧毒，会对环境造成不良影响。以高反射率金属 Ag 作为接触电极具有低欧姆接触电阻率的电学性质[12]，有利于良好欧姆接触电极的形成。针对这一问题，本文研究了 Ag 与 p-GaP 退火前后的表面接触特性。首先将生长了 Ag 电极的 GaP 外延片进行高温退火处理改变接触界面势垒高度和宽度，促进良好欧姆接触电极的形成，其次利用圆点传输线模型测量退火前后金属和半导体接触界面的比接触电阻率且进行数据分析，并采用俄歇电子能谱(AES)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等检测设备，对退火前后接触表面、元素相互扩散情况、形成化合物以及氧化情况进行了分析，对不同退火环境下的 Ag 与 p 型 GaP 良好欧姆接触电极形成条件的探究有重要意义。

1 实验

采用金属有机化学气相沉积法在砷化镓衬底上生长 p-GaP 外延片，利用电子束镀膜机在外延片上镀高纯银膜。利用圆点传输线模型测量欧姆接触比接触电阻率。利用热处理设备对样品进行退火。

制作银电极步骤：(1)清洗：把外延片均分为若干份，先后使用丙酮和酒精进行清洗；(2)镀膜：利用电子束镀膜机对高纯银进行镀膜，在磷化镓表面生长了 100 nm 的银；(3)涂胶：将置于匀胶机上的外延片旋涂正胶；(4)前烘：将外延片放在温度为 90 ℃时间为 15 min 的烤箱中烘烤；(5)曝光：将冷却之后的外延片，放置于安装掩膜版的光刻机上进行光刻；(6)光刻：对 p-GaP 外延片光刻圆点传输线模型图形；(7)退火：取 10 小片外延片，在氮气氛围中进行退火，其中 5 片退火操作为设置退火时间固定在 45 s，退火温度分别为 250，275，300，325 和 350 ℃；另外 5 片退火操作为设置退火温度固定在 300 ℃，退火时间分别为 30，45，60，75 和 90 s。

利用圆点传输线模型计算未退火、不同退火时间和不同退火温度的比接触电阻率，用表格呈现数据，最后用 SEM 对银和磷化镓分别在未退火、不同退火时间和不同退火温度进行扫描，分析其表面形貌。使用型号为 PHI-700 的 AES 分析退火前后银元素和磷元素、镓元素相互扩散情况。使用日本 ULVAC-PHI 扫描成像 XPS 分析退火前后磷化镓和银的表面相互扩散、形成化合物、形成合金相和氧化情况。

2 结果与讨论

2.1 退火时间对比接触电阻率的影响

在退火温度固定在 300 ℃的情况下，利用圆点传输线模型计算得到不同退火时间的比接触电阻率如表 1 所示。未退火的比接触电阻率最大，随着退火操作的进行，比接触电阻率明显都比未退火的小。在退火时间 30～90 s 范围内，当退火时间为 60 s 时比接触电阻率存在一个最小值，数值呈现一个先下

降后上升的趋势。因此，在退火过程中，要把控好退火时间，退火时间过长会导致比接触电阻率增加，不利于良好欧姆接触的形成。

表 1　300 ℃退火温度下不同退火时间样品的比接触电阻率

退火时间 t/s	比接触电阻率 ρ_c/(Ω·cm^2)
未退火	0.000 305 0
30	0.000 021 0
45	0.000 012 9
60	0.000 009 8
75	0.000 017 0
90	0.000 019 0

2.2　退火温度对比接触电阻率的影响

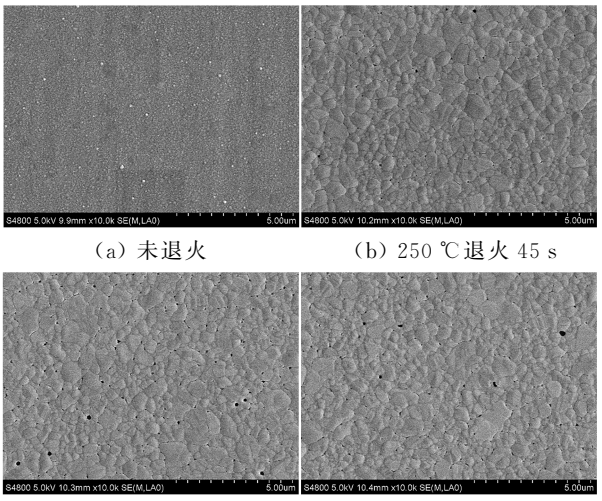
当退火时间固定为 45 s 时，不同退火温度的比接触电阻率，如表 2 所示。相对于未退火时的比接触电阻率，退火后的比接触电阻率显著下降。在退火温度 250～350 ℃范围内，当退火温度在 300 ℃左右比接触电阻率存在一个最小值，数值呈现先下降后上升的趋势。所以，要想达到较低的比接触电阻率，同样不可使退火温度过长。

表 2　当时间为 45 s 时不同退火温度的比接触电阻率

退火温度 T/℃	比接触电阻率 ρ_c/(Ω·cm^2)
未退火	0.000 305 0
250	0.000 026 9
275	0.000 023 3
300	0.000 012 9
325	0.000 015 6
350	0.000 019 5

2.3　分析不同退火环境的 SEM 图

图 1 是未退火和经过不同退火环境退火后得到的样品的 SEM 图。由图可知，未退火样品表面由平整均匀、结构紧密的晶粒构成。样品经过退火后，表面形貌出现明显变化。与未退火的表面形貌相比，退火后的样品表面有明显的颗粒状凸起和空洞状凹陷现象。对比图 1(b)、(c)和(d)可知，样品 B 和样品 C 相比，退火温度较高的样品 C 颗粒状凸起和空洞状凹陷现象较为明显；样品 C 和样品 D 图相比，样品 D 表面较为平整，结构较为紧密。结果表明，退火温度过高，很容易出现球聚现象，使得样品表面粗糙程度加剧，从而导致有效欧姆接触面积减小。退火时间过短，获得能量自由移动的原子经过面积小，不利于提高样品表面致密性；这些情况会造成比接触电阻率呈现增长的趋势，对形成良好欧姆接触产生消极影响。因此，适宜的退火时间和温度是良好欧姆接触电极的必要条件。



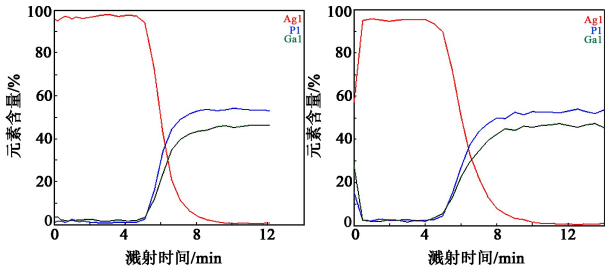
(a) 未退火　(b) 250 ℃退火 45 s

(c) 300 ℃退火 45 s　(d) 300 ℃退火 60 s

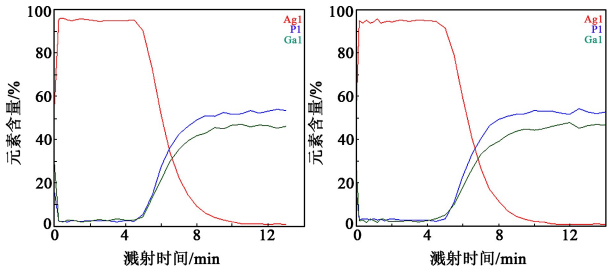
图 1　不同退火环境的 SEM 图

2.4　分析不同退火环境的 AES 图

为了掌握退火前后 Ag 和 p-GaP 之间元素的相互扩散情况，对在各种退火环境下样品的 AES 图进行分析。图 2 是未退火和经过不同退火环境后得到的 AES 图，图示(a)(b)(c)(d)退火环境分别为未退火、250 ℃退火 45 s、300 ℃退火 45 s、300 ℃退火 60 s。从图 2(a)可以看到，退火之前 GaP 薄膜表面主要有 Ag 元素，而 Ga 元素和 P 元素微乎及微，几乎没有发生相互扩散。随着溅射深度的增加，在溅射时间为 4.5 min 之后，Ag 开始向 GaP 内扩散而 GaP 向 Ag 表面进行外扩散，可能生成 Ag-P 化合物和 Ag-Ga 合金相。随着溅射时间的增加，在 4.8～8.2 min，Ga 和 P 元素含量逐渐增加，Ag 元素含量逐渐减少，以此推断该区域处于临近界面处。从退火操作后的图 2(b)、(c)和(d)可以看出，从溅射开始至溅射时间为 0.2 min 已经发生相互扩散，且不同退火环境使得可扩散区域不同程度的延长，因此，可以推断退火操作能够促进相互扩散的发生。对比不同退火环境的 AES 图，可以发现更合适的退火时间和退火温度的配比，能够使得扩散运动更加深入薄膜表面。扩散运动使得载流子浓度增加，有利于



(a) 未退火　(b) 250 ℃退火 45 s



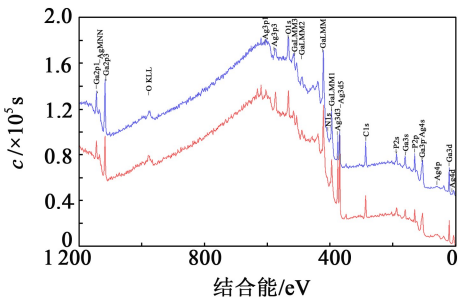
(c) 300 ℃退火 45 s (d) 300 ℃退火 60 s

图 2 不同退火环境的 AES 图

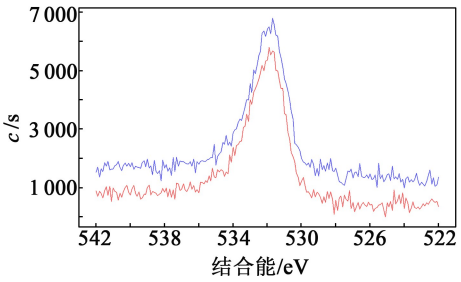
形成高掺杂半导体,从而更容易实现隧道贯穿,最终使得比接触电阻率降低,欧姆接触特性增强。

2.5 分析不同退火环境的 XPS 图

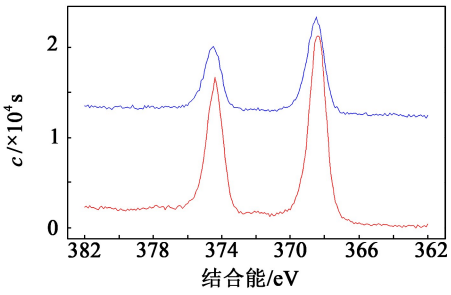
为进一步了解样品表面形成化合物和氧化情况,需要分析样品退火前后的 XPS 能谱图。如图 3 所示,图(a)为样品的全谱,图(b)、(c)、(d)分别为样品 O1s、Ag3d 和 Ga3d 精细谱,图中红色曲线代表未退火,蓝色曲线代表 300 ℃退火 60 s。通过全谱可以初步确定样品表面含有 C,N,O,P,Ga 和 Ag 元素,进一步对样品退火前后的表面元素浓度百分含量进行测量,得到表 3 数据。样品表面 Ga 元素浓度含量增加,Ag 和 O 元素浓度含量减少,且 Ag 元素变量约为 Ga 元素和 O 元素的两倍,其他元素浓度含量变化不大。通过观察精细谱的化学位移来确定样品表面的化学态,样品的 O1s 谱的峰位由未退火的(531.4±0.1) eV 移动到退火后的(531.2±0.1) eV,O1s 结合能降低说明发生还原反应得到电子。Ag3d 谱自旋-轨道分裂形成(374.3±0.1)和(368.2±0.1) eV 双峰,退火后,左侧峰位结合能升高到(374.5±0.1) eV,右侧峰位向高结合能移动到(368.4±0.1) eV。Ga3d 谱具有重叠的自旋-轨道(19±0.1) eV 峰位,退火后,移动到高结合能峰位(19.2±0.1) eV。Ag3d 谱和 Ga3d 谱的结合能增大很有可能是发生了氧化反应,在氧化过程中失去电子造成的。文献[13-14]还认为,在高温退火环境下,扩散到GaP内的Ag原子还可能与Ga原子形成 Ag-Ga 化合物,在 GaP 表面内空穴浓度升高,降低势垒高度,提高隧道贯穿的效率。p-GaP 发生相互扩散,生成化合物,显然,相比较于扩散运动和生成化合物,Ag 发生氧化反应更为剧烈,就会使得样品表面粗糙程度加强,减小欧姆接触有效接触面积,比接触电阻率增大。



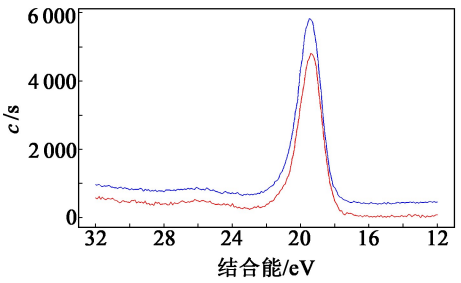
(a) 样品的全谱



(b) O1s 谱



(c) Ag3d 谱



(d) Ga3d 谱

图 3 退火前后的 XPS 图

表 3 退火前后样品表面元素的浓度含量百分比

元素	未退火	300 ℃下退火 60 s
C	35.72%	35.02%
N	2.94%	2.99%
O	21.12%	23.18%
P	13.57%	14.00%
Ga	19.28%	21.27%
Ag	7.34%	3.55%

3 结论

结合 SEM,AES 和 XPS 图像分析,研究在退火过程中,导致比接触电阻率变化的影响因素。结果

表明：进行退火处理后，高温可以使原子获得能量能够自由移动，提高样品表面致密性，降低比接触电阻率，与此同时，原子自由移动程度也受到退火时间的影响。然而，退火温度过高，出现的球聚现象会导致欧姆接触的接触面积减小，比接触电阻率增加。退火过程中，出现相互扩散和形成化合物以及合金相，都有利于良好欧姆接触的形成，而金属氧化反应的形成，使得样品表面比接触电阻率增加，特别当氧化反应比较强烈，相互扩散和化合物产生占比较少时，将会导致比接触电阻率的增大，不利于良好欧姆接触的形成。因此，选择适宜的退火环境和有效控制氧化反应是非常有必要的，以此来减少球聚现象和氧化反应，同时，要促进表面相互扩散、化合物以及合金相的形成，来提高欧姆接触特性。

参考文献：

[1] 张　帆，王荣新，黄思溢，等. Pd/p-GaN 欧姆接触退化机理[J]. 发光学报，2021，42(7)：1065-1073.
Zhang Fan，Wang Rongxin，Huang Siyi，et al. Pd/p-GaN ohmic contact degradation mechanism[J]. Chin. J. Lumin.，2021，42(7)：1065-1073.

[2] 张福甲，王德明，李宝军. p-GaP 与 Au/Zn/AuSb 的欧姆接触[J]. 半导体光电，1993，14(1)：75-80.
Zhang Fujia，Wang Deming，Li Baojun. p-Ohmic contact between GaP and Au/Zn/AuSb [J]. Semiconductor Optoelectronics，1993，14(1)：75-80.

[3] 王立军，袁　嫒. GaP 欧姆接触[J]. 半导体光电，1986，7(2)：50-53.
Wang Lijun，Yuan Yuan. GaP ohmic contact [J]. Semiconductor Optoelectronics，1986，7(2)：50-53.

[4] 肖和平，王　宇. TOF-SIMS 法研究金属-半导体界面[J]. 固体电子学研究与进展，2017，37(6)：443-450.
Xiao Heping，Wang Yu. Study of metal-semiconductor interface by TOF-SIMS method[J]. Research and Progress in Solid State Electronics，2017，37(6)：443-450.

[5] 刘冰冰. SiC MOS 器件界面特性的 ECR 等离子体 SiC 表面改性研究[D]. 大连：大连理工大学，2016.
Liu Bingbing. Study on surface modification of SiC by ECR plasma for interface characteristics of SiC MOS devices[D]. Dalian：Dalian University of Technol.，2016.

[6] 徐洋喜. 铜基 p 型 SiC 欧姆接触设计与研究[D]. 杭州：杭州电子科技大学，2022.
Xu Yangxi. Design and research of copper-based p-type SiC ohmic contact [D]. Hangzhou：Hangzhou University of Electronic Science and Technol.，2022.

[7] Hibbard D L，Jung S P，Wang C，et al. Low resistance high reflectance contacts to p-GaN using oxidized Ni/Au and Al or Ag[J]. Appl. Phys. Lett.，2003，83(2)：311-313.

[8] 林秀华. Au/GaP 接触体系界面特性的 XPS 分析[J]. 物理学报，1998，47(12)：2018-2024.
Lin Xiuhua. XPS analysis of interface characteristics of Au/GaP contact system[J]. Acta Phys. Sin.，1998，47(12)：2018-2024.

[9] 林秀华. AuBe/p-GaP 接触体系界面特性随温度变化的研究[J]. 发光学报，1998，19(2)：99-104.
Lin Xiuhua. Study on interface characteristics of AuBe/p-GaP contact system changing with temperature [J]. Chin. J. Lumin.，1998，19(2)：99-104.

[10] 徐富春，林秀华，康俊勇. Au/Au-Be 与 GaP 欧姆接触的表面分析[J]. 厦门大学学报(自然科学版)，2004，43(5)：624-627.
Xu Fuchun，Lin Xiuhua，Kang Junyong. Surface analysis of ohmic contact between Au/Au-Be and GaP[J]. J. of Xiamen University(Natural Science Edition)，2004，43(5)：624-627.

[11] Lu Z H，Hua W M，Ding Z C. Au-Zn/Au-Sb/GaP ohmic contact of GaP LED[J]. J. of Luminescence，1988，40/41：806-807.

[12] 康香宁，章　蓓，胡成余，等. 高反射率 p-GaN 欧姆接触电极[J]. 发光学报，2006(1)：75-79.
Kang Xiangning，Zhang Bei，Hu Chengyu，et al. High reflectivity p-GaN ohmic contact electrode [J]. Chin. J. Lumin.，2006(1)：75-79.

[13] Song J O，Kwak J S，Park Y，et al. Ohmic and degradation mechanisms of Ag contacts on p-type GaN[J]. Appl. Phys. Lett.，2005，86(6)：062104-1-3.

[14] 田苗苗，范　翊，刘星元. 透明导电铟铋氧化物薄膜的制备及其性能[J]. 发光学报，2010，31(4)：605-608.
Tian Miaomiao，Fan Yi，Liu Xingyuan. Fabrication and characteristics of transparent conducting bismuth-doped thin indium oxide film[J]. Chin. J. Lumin.，2010，31(4)：605-608.

作者简介：

罗彩任(1997—)，女，广西壮族自治区百色市人，硕士研究生，主要从事半导体电学性能的研究；

汤英文(1969—)，男，湖南省怀化市人，博士，副教授，主要从事窄禁带半导体及 GaN 等材料光电性能及产业化研究。