

Ag/InP Schottky 结热退化机理的研究

李相民 侯 洵 王存让 程 军 张功力

(中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安, 710068)

摘 要 Ag/InP Schottky 结是制作TE 场助光电阴极的关键, 本文利用 Auger 分析技术, 详细地研究了热处理对Ag/InP Schottky 结界面特性的影响. 实验结果表明高温长时间热处理会导致严重界面相互扩散, 同时使 Schottky 结的势垒高度降低, 理想因子增大, 泡利负电性理论很好地解释了扩散效应. 势垒高度的降低及理想因子的增大也是由界面互扩散造成的, 这种扩散导致界面特性由Schottky 特性向欧姆性质转化. 为防止界面互扩散及Schottky 结特性的退化, 可选用负电性小的金属制作Schottky 结, 并在工艺上尽量减少热处理的温度和时间.

关键词 肖特基结; 扩散; AES

0 引 言

金属—化合物半导体 Schottky 结的热特性问题已有许多人作过研究^{1, 2}, 这些工作主要集中在金属/GaAs Schottky 结的特性上. 自从人们提出场助光电阴极后³, Ag/InP Schottky 结的特性是制作场助光电阴极的关键, 然而有关 Ag/InP Schottky 结的特性研究却很少. 在制备场助光电阴极的过程中, Ag/InP Schottky 结不可避免地要经过一定温度的热处理, 结果造成 Ag/InP Schottky 结的热退化问题, 有人⁴实验上分析了这种热退化的原因, 而有关这方面的报道还未见到, 这种热退化的机理并不十分清楚. 本文试图利用 AES 实验结果, 从理论上阐明 Ag/InP 结的热退化机理, 并提出防止热退化的方法.

1 实验方法及结果

衬底材料为 (100) 晶向的 P 型 InP, 掺杂浓度为 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 利用液相外延 (LPE) 方法在其生长一层较厚的 InP 外延层 (大约 $8 \mu\text{m}$), 这可以保证衬底表面缺陷及机械损伤不致于延伸到外延层, 从而获得良好的外延层. 外延层的掺杂浓度尽量低, 大约为 $(3 \sim 5) \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. 在衬底的背面制备 Au—Zn 合金的欧姆接触后, 放入超高真空系统 ($5 \times 10^{-8} \text{torr}$), 在蒸 Ag 制做 Schottky 结之前, 利用热子加热至 550°C 对外延层表面进行热清洁, 然后蒸 Ag, 厚度大约为 20.0nm 左右. 制备好的 Schottky 结首先进行 $I-V$ 测量, 在室温下测量其 $I-V$ 特性, 之后将测试过的样品在 N_2 气中 450°C 的温度下退火 20 分钟, 再重复 $I-V$ 测量, 测量结果见图 1. 另外, 我们将在相同的条件下制备三个

收稿日期: 1993-06-05

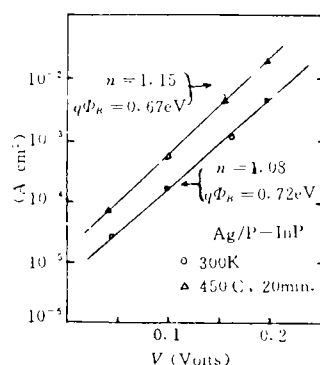
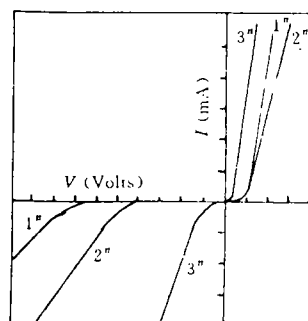
图 1 Ag/InP 肖特基结的 $I-V$ 特性

Fig. 1 $I-V$ Characteristics of Ag/InP Schottky junctions.

Ag/InP Schottky 样品 (称之为 1[#]、2[#]、3[#]), 其中 2[#] 在 300^oC 温度下, 真空烘烤 36 小时 (模拟高真空系统的烘烤过程), 3[#] 的在 550^oC 的温度下在高真空中热处理 10 分钟 (模拟蒸 Ag 前的热清洁工艺), 然后利用示波器观察其 $I-V$ 特性, 见图 2, 并且对三个样品分别进行 AES 表面分析和纵向组合分析, 其结果见图 3 和图 4.

图 2 Ag/InP Schottky 结 $I-V$ 曲线

曲线 1[#]: 不经过热处理

曲线 2[#]: 300^oC, 36 小时

曲线 3[#]: 550^oC, 10 min

Fig. 2 $I-V$ Curves of Ag/InP Schottky junctions

Curve 1[#]: 300K

Curve 2[#]: 300^oC, 36h

Curve 3[#]: 550^oC, 10min

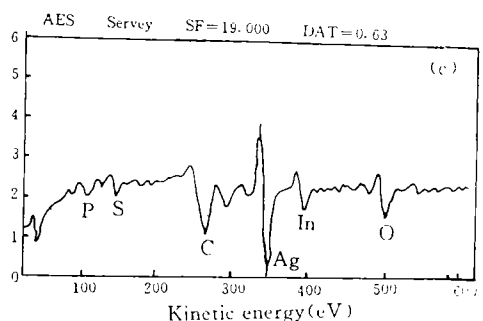
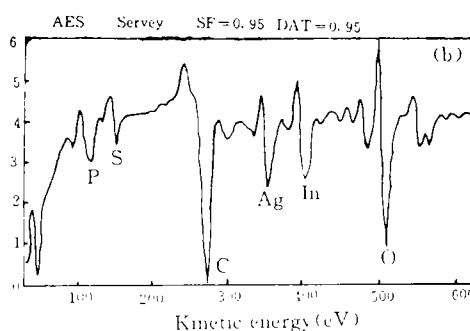
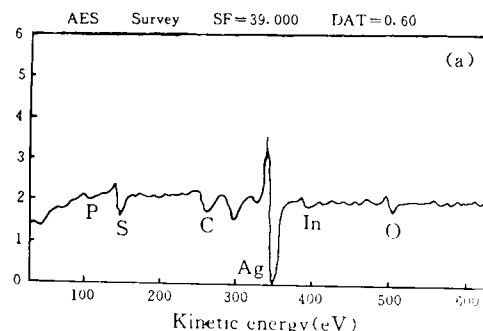


图 3 Ag/InP 表面 Auger 能谱

(a) 1[#]: 不经过热处理

(b) 2[#]: 300^oC, 36 小时

(c) 3[#]: 550^oC, 10 min

Fig. 3 AES of Ag/InP surface

(a) 1[#]: No-heat-treatment

(b) 2[#]: 300^oC, 36h

(c) 3[#]: 550^oC, 10min

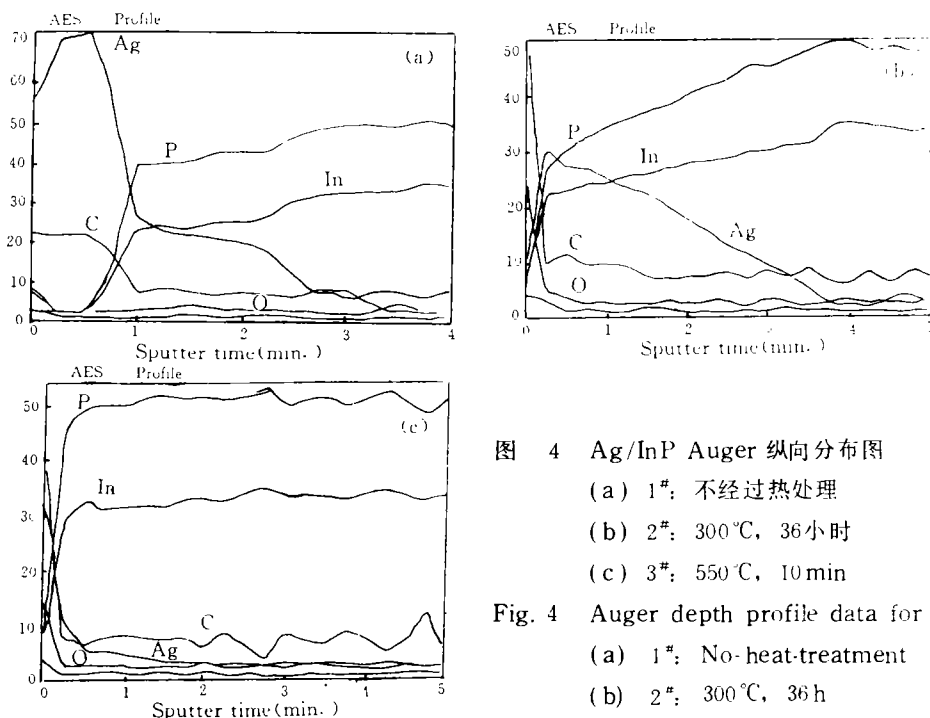


图 4 Ag/InP Auger 纵向分布图

(a) 1#: 不经过热处理

(b) 2#: 300℃, 36小时

(c) 3#: 550℃, 10 min

Fig. 4 Auger depth profile data for Ag/InP

(a) 1#: No-heat-treatment

(b) 2#: 300℃, 36 h

(c) 3#: 550℃, 10 min

从图 1 可知未经过任何热处理的 Ag/InP Schottky 结的势垒高度为 0.72 eV, 理想因子为 1.08, 而经过 20 分钟 N_2 气中退火处理后, 正向电流明显增大, 理想因子随之增大为 1.15. 从图 2 可明显看出, 经过真空热处理后的 Schottky 结的正向特性都有退化现象, 即势垒高度降低, 正向电流增大. 从图 3 表面 Auger 能谱可见, 经过热处理后的样品表面 Ag 组分变少, C、O 杂质原子增多, 特别是 2 样品更为突出, 同时表面出现了 P 和 In 原子堆积, 说明 P、In 原子在热处理过程中向表面扩散. 由图 4 纵向组分分布可以看出, 未经热处理的 1# 样品存在明显的 Ag/InP 界面, 而 2# 和 3# 样品的界面已很不明显, 表面的薄层已经难于分辨, 并且 Ag 的向内扩散十分严重, 下面将对上述实验结果进行分析讨论.

2 对实验结果的分析

Ag/InP 界面反应, 属于金属和化合物之间的作用, 我们用泡利负电性⁵来解释这种界面现象. 负电性所体现的是一个原子吸住电子的能力, 二种元素之间的负电性差值越大, 它们生成金属间化合物的趋势就越大, 泡利负电性是以生成热为基础规定的, 由此泡利推算出一个非常有用的, 各种元素的, 自洽负电性数值表, 见图 5. 在 $M-A_{II}B_{VI}$ 体系情况, 一般将金属分成三类, 其中一类金属是贵金属情况, 它们具有很大的负电性, 它们和化合物半导体 $A_{II}B_{VI}$ 相互作用的主要形式, 就是负电性组元 A_{II} 的外向扩散进入到金属中去, 这正是由于两种金属存在较大的负电性差值, 容易形成金属间化合物. 利用这个经验理论已经很好地解释了 Au/GaAs 体系的扩散特性¹.

由图 5 可知, Ag 属于贵金属, 它的负电性为 1.9 (无量纲值), 按照泡利负电性理论, III 族 In 元素在热处理之后应该向 Ag 表面扩散, 为此, 我们注意对 Ag 表面进行 Auger 探

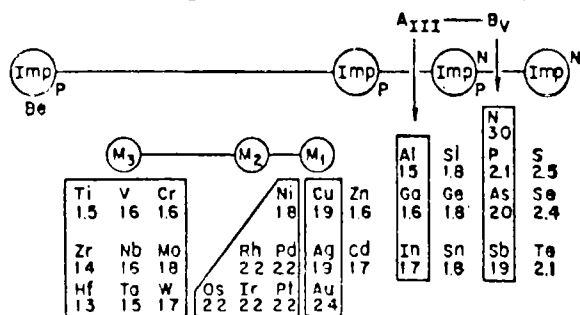


图 5 部分期表, 示出了重要的 A_{III}B_V 化合物半导体的组元以及用于形成接触时的各组元素 (M₁, M₂, M₃), 表中数字指出的是泡利负电性

Fig. 5 Table of Pauli's negativity values. The important elements of forming compound semiconductor and contact are presented.

测, 从图 3 可见, 与 1* 样品相比, 在 2*、3* 样品的 Ag 表面有明显的 In 堆集, 这正说明发生了 In 的外向扩散效应, 这与泡利负电性理论的预测结果是相符的。

从图 3 还可以看出, 在 Ag 表面, 不但观察到了 In 的堆集, 同时也探测到 P 元素的存在, 这说明经过热处理后, P 元素也发生了向 Ag 表面的扩散效应。从图 5 知, Ag、In 和 P 三种元素的负电性分别为 1.9, 1.7 和 2.1, Ag 的负电性并不远大于 In, 而且小于 P 的负电性, 所以 In 与 P 的结合应比 In 与 Ag 的结合要稳定, 但由于 P 的蒸气压较大, InP 的热分解温度较低, 所以经过一定温度的热处理 P 元素就会从 InP 衬底中挥发出来, 特别是在 Ag 层较薄的情况下, 也会与 In 一样穿过 Ag 薄膜, 在 Ag 表面形成一定量的堆集, 由于 Ag、In、P 三者的负电性差均小于 0.6, 所以三者均不会形成离子间化合物, 故从负电性角度讲, Ag/InP 界面的互扩散没有哪种元素有明显的优势, 我们从图 4 也可以看出这一点。

从图 3(b)、(c) 可以看出, Ag 表面存在大量的 C、O 元素, 这是由于在烘烤过程中引入的, 由于 O 具有较大的负电性, 很容易与正电性的 In 元素在表面形成氧化物, 所以, 很可能表面处大部分 In 元素以氧化物的形式存在。

在 In、P 元素向外扩散的同时, Ag 元素也向 InP 体内扩散, 2*, 3* 样品的纵向 Auger 分布图能说明这一点, 从图 4 可见, Ag/InP 的界面与 1* 样品相比, 几乎移到表面。2* 样品的 Ag 向内扩散效应更为明显, 这说明扩散是一个长时间的过程, 低温长时间热处理更利于 Ag 向 InP 体内的扩散。至于 Ag 的向内扩散动力学我们并不清楚, 很可能的假设是, InP 首先热分解, 并向 Ag 表面扩散, 同时 Ag 以替位式取代 In 元素, 或者形成三者共熔体, 这一点需要进一步的证据。概括地说, 在界面上 InP 受到下列过程的作用: 一是 InP 的热分解, 造成界面附近材料具有非化学计量成分, 二是 In、P 元素的向外扩散, 同时 Ag 元素向体内扩散, 而且扩散长度要超过原子间距离的许多倍, 这些物理变化是与元素的负电性有关的。同时也会造成电学性质的变化。

从图 2、3 可知, 不同温度的热处理, 都会不同程度地导致 Schottky 特性变化, 即降

低了肖特基的势度,并使理想因子增大,根据文献 6 可知,势高度本身就是温度的下降函数,即

$$\varphi_e = \varphi_{e0} - bT \quad (1)$$

我们知道,势高度和界面态密度有直接关系,部分化合物半导体的 Schottky 势垒是由其界面态密度决定的⁶, R·E·Viturro⁷等人利用发光谱分析了金属/InP 的界面态特性,结果表明界面态占据很宽的能带范围,我们认为高温处理的结果会部分或全部消除界面态,降低界面密度,也就是说,费米能级不再由界面态所钉扎.同时,热处理造成的界面相互扩散,使得 Ag 原子进入 InP 体内,起到受主杂质的作用,导致 P 型 InP 表面处载流子浓度的升高,从而界面特性由 Schottky 整流特性向欧姆接触转化, Schottky 势高度下降,同时 Schottky 结的理想因子也增大.

3 结 论

通过对经过热处理后的 Ag/InP 界面的 Auger 及电学特性的测试及分析,我们可以得到如下结论:

(1) 高温,长时间热处理使 Ag/InP 界面发生相互扩散,这种相互扩散效应可用泡利负电性理论来解释.

(2) 界面互扩散使得界面附近材料具有非化学计量成分,Ag 向 InP 体内扩散,高温热分解使 In、P 元素向外扩散.

(3) 不同温度的热处理都会导致 Schottky 势垒的降低,理想因子增大,这是由于 Ag 的向内扩散效应使 Schottky 结向欧姆性质转化的结果.

(4) 为了防止 Schottky 结的热退化,最好是降低热处理的温度和减少热处理时间.如果允许可以选用负电性小的惰性金属制做 Schottky 结以减小相互扩散的影响.

参 考 文 献

- 1 Sinha A K, Poat J M. Appl Phys Lett, 1973, 23(12): 666~668
- 2 Robinson G Y. Appl Phys Lett, 1974, 25(3): 158~160
- 3 Bell R L, James L W, Moon R L. Appl Phys Lett, 1974, 25(11): 645~646
- 4 郭里辉. 场助半导体红外光电阴极的理论研究与制作[博士学位论文]. 中国科学院西安光学精密机械研究所, 1991: 44~46
- 5 波特 J M, 杜 K N, 迈耶 J W 著, 张永康译. 薄膜的相互扩散和反应. 北京: 国防工业出版社, 1983: 440~443.
- 6 Viturro R E, Slade M L, Brillson L J. J Vac Sci Technol, 1987, A5(4): 1516~1520
- 7 Schaffler F, Drube W, Hughs G, Ludeke R, Rieger D, Himpsel F J. J Vac Sci Technol, 1987, A5(4): 1528~1530

and a demonstration of optical
k of forensic possibilities such
ing a film and fiber in situ
photo field – assisted