

Влияние межфазной границы раздела на параметры барьерных переходов металл-полупроводник

В.С. Дмитриев*

Запорожская государственная инженерная академия, пр. Соборный, 226, 69006, Запорожье, Украина

(Получено 25.05.2016; в отредактированной форме – 07.02.2017; опубликовано online 20.02.2017)

В настоящее время исследования и разработка гетеропереходов ведутся в направлениях разработки технологических режимов создания промежуточных фаз на границе металл-полупроводник для снижения влияния поверхностных состояний на работу приборов с барьерами Шоттки. Недостаточно изучено влияние межфазной границы раздела на высоту барьера Шоттки $\phi_{\text{вн}}$, хотя предполагается, что его электрофизические свойства во многом определяются состоянием структуры в зоне контакта. Исследовались структуры Ag/n-GaAs(111). Параметры подложки: n-n⁺GaAs(111)В эпитаксиальный монокристаллический, $d_{\text{э.сл}} = 2$ мкм, $n_{\text{эл.сл}} = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $n_{\text{подл}} = 10^{18}$ см⁻³, $\mu > 5000$ см²/(В·с). Барьерные переходы изготавливали в вакууме ($p = 2,66 \cdot 10^{-3}$ Па) термическим испарением. GaAs-подложка обрабатывалась в смеси толуола и метанола (1:2), в полирующем травителе $3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$; выдерживалась в диоксиантарной кислоте $\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$. Отжиг структур проводили в интервале температур 723...873 К в течение 5...15 минут. Рекомендуемый режим термической обработки для получения барьеров Шоттки Ag/n-GaAs(111) с высотой потенциального барьера порядка 0,95 В: температура отжига – 823 К, продолжительность отжига - 10 минут. Установлено влияние температурного фактора на диффузию мышьяка и галлия в пленку серебра, что приводит к формированию переходных областей неоднородного химического состава.

Ключевые слова: Арсенид галлия, Серебро, Барьер Шоттки, Приконтактная область, Отжиг, Переходной слой, Структура.

DOI: 10.21272/jnep.9(1).01016

PACS numbers: 73.20. – r, 85.40.Sz, 85.30.Hi

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследования и разработка гетеропереходов ведутся в направлениях поиска новых композиций металл-полупроводник [1-4], которые смогли бы обеспечить необходимую стабильность и воспроизводимость параметров приборов и разработки технологических режимов создания промежуточных фаз на границе металл-полупроводник [5-9] для снижения влияния поверхностных состояний [10-13] на работу приборов с барьерами Шоттки.

Несмотря на то, что основные физические процессы в барьерах Шоттки (БШ) достаточно хорошо изучены, до сих пор существуют разногласия в вопросах установления причин отклонения вольтамперных характеристик [14-16] от идеальных. Это связано скорее с технологическими особенностями изготовления выпрямляющих контактов металл-полупроводник, чем с несовершенством теории.

Недостаточно изучено влияние межфазной границы раздела на высоту барьера Шоттки $\phi_{\text{вн}}$, хотя предполагается, что его электрофизические свойства во многом определяются состоянием структуры в зоне контакта [5-9]. Поэтому методы изготовления приборов с БШ должны обеспечивать требуемую структуру межфазной границы и возможность получения высококачественных слоев «металл-полупроводник» на большой площади.

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовались структуры Ag/n-GaAs(111). Полупроводниковая подложка: n-n⁺GaAs(111)В эпитакси-

альный монокристаллический, $d_{\text{э.сл}} = 2$ мкм, $n_{\text{эл.сл}} = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $n_{\text{подл}} = 10^{18}$ см⁻³, $\mu > 5000$ см²/(В·с). Выбор серебра высокой чистоты (99,999) в качестве контактного материала обусловлен близкими по значениям температурными коэффициентами расширения серебра ($\alpha_{\text{Ag}} = 19 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) и арсенида галлия ($\alpha_{\text{GaAs}} = 5,8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) [10, 11], хорошей смачиваемостью поверхности GaAs, индифферентностью к кислотам и щелочам, большинству едких газов, хорошей теплопроводностью ($Q_{\text{Ag373}} = 4,22$ Дж/см·с·град [11]), относительно небольшим коэффициентом диффузии в арсенид галлия ($\gamma_{\text{Ag}} = 5 \cdot 10^{-13}$ см²/с [5]) в сравнении, например, с Au ($\gamma_{\text{Au}} = 2 \cdot 10^{-9}$ см²/с [5]), что позволит уменьшить толщину переходного слоя. Температура эвтектики серебра с GaAs – 923 К. Серебро образует с GaAs соединения (переходной слой), которые не изменяются в рабочем диапазоне температур [10, 11].

Барьерные переходы изготавливали в вакууме ($p = 2,66 \cdot 10^{-3}$ Па) термическим испарением.

При нанесении на GaAs-подложку пленки серебра методом вакуумного испарения за счет теплоты конденсации и возможных химических реакций происходит разрушение решетки в приповерхностном слое полупроводника еще до формирования сплошной металлической пленки. Поэтому качество полученного вакуумным напылением барьерного перехода в значительной степени определяется условиями приготовления контакта и режимами термообработки.

Обработка поверхности проводится с помощью различных химических процессов. При этом происходит образование химически соединенных с поверхностью пленок, которые, являясь окончанием решеток,

* dems562@gmail.com

обеспечивают приемлемую плотность поверхностных состояний. Если поверхность полупроводника подготовлена так, что изменение электрического поля на поверхности, возникающее в процессе работы прибора, и изменение в окружающей среде заметно не влияют на характеристики прибора, то она является пассивированной.

Качество поверхности полупроводника после химической и термической обработок контролировалось на растровом электронном микроскопе РЭМН-2. Измерение вольтамперных характеристик производили с помощью четырехзондового метода [18]. Высота барьера Шоттки определялась по методу вольтамперных характеристик [19]:

$$\varphi_{Bn} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{A^{**} T^2}{I_s} \right),$$

где k - постоянная Больцмана, Дж/град; T - температура окружающей среды, К; q - заряд электрона, Кл; A^{**} - эффективная постоянная Ричардсона, $A \cdot cm^{-2} \cdot K^{-2}$, для GaAs $A^{**} = 120 A \cdot cm^{-2} \cdot K^{-2}$ [19].

Структура и фазовый состав металлической пленки и переходных слоев контактов Ag/n-GaAs(111) изучались методом фольг на электронном микроскопе просвечивающего типа УЭМВ-100 К.

3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы, происходящие при взаимодействии металлов с полупроводниковыми соединениями A_3B_5 , являются предметом интенсивных исследований [20-21], которые подтвердили сложности процессов, протекающих в контактах на границе раздела фаз. Поэтому для большинства контактных пар основным источником информации о межфазных взаимодействиях остается эксперимент, а некоторые теоретические оценки могут быть получены только для отдельных частных случаев.

Для контактных пар металл-GaAs химические тенденции в формировании межфазной границы выражены хуже, чем для других полупроводников A_3B_5 . Ag входит в группу металлов [20], результатом взаимодействия которых с GaAs является взаимная диффузия и перемешивание двух материалов; катионы полупроводника сегрегируют в пленку металла, а также участвуют в образовании сплавов.

Наиболее очевидной причиной образования переходного слоя является выделение энергии при конденсации атомов металла на поверхность полупроводника. Этот избыток энергии, равный по порядку величине теплоты сублимации [20], который выделяется в локализованном объеме за очень малое время, вызывает «термоудар». В результате происходит разрыв связей поверхностных атомов полупроводника, что приводит к взаимной диффузии металла и компонентов полупроводника.

Увеличение размеров переходной области может быть обусловлено присутствием в конденсированном потоке атомов металла ионизированных ускоренных частиц, которые являются обычно неконтролируемым фактором при термическом напылении, а также следствием ряда других физических механизмов,

например, проникновением атомов металла в междоузлия полупроводника, что приводит к перераспределению электронной плотности атомов, образующих ковалентные связи. В результате химическая связь ослабляется, и энергетический барьер для реакции снижается. Все это приводит к формированию переходных областей неоднородного химического состава в контактах металл-полупроводник.

Кроме температурного фактора на диффузию атомов полупроводника в металл могут оказывать существенное влияние электрические поля [20], вызванные адсорбцией атомов металла. Электромиграция и химическое связывание могут привести к различным изменениям соотношения компонентов полупроводника на границе раздела и в переходном слое.

Предварительная обработка GaAs-подложки состояла в обезжиривании в смеси толуола и метанола (1:2), травлении в полирующем травителе $3H_2SO_4 \cdot 1H_2O_2 \cdot 1H_2O$; многократной промывке в горячей и холодной дистиллированной и деионизированной воде, выдержке в диоксиантарной кислоте $HOOC \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$, промывке в метиловом спирте.

Введение в раствор травителя органических кислот (диоксиантарной кислоты) способствует образованию хорошо растворимых комплексных соединений и предотвращает образование труднорастворимых продуктов реакции. Предложенный способ предварительной обработки дает возможность получить приемлемую плотность поверхностных состояний.

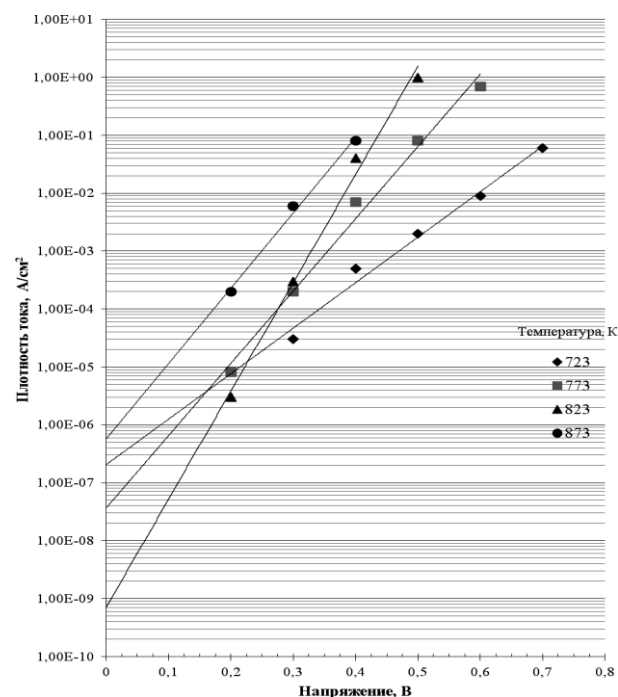


Рис. 1 - Зависимость плотности тока насыщения от приложенного в прямом направлении напряжения в барьерных переходах Ag/n-GaAs (111). Температура отжига: 723 К...873 К., время отжига – 10 минут

Напыление серебра производилось в вакууме на подогретую до 373 К подложку.

Для выяснения влияния термообработки на свойства барьеров Шоттки Ag/n-GaAs (111) производили отжиг структур в интервале температур 723...873 К в

течение времени 5...15 минут.

На рис. 1 приведены вольт-амперные характеристики барьерных переходов Ag/n-GaAs.

Увеличение температуры отжига структуры Ag/n-GaAs от 723 К до 773 К приводит к незначительному увеличению высоты барьера Шоттки ϕ_{Bn} (рис. 2).

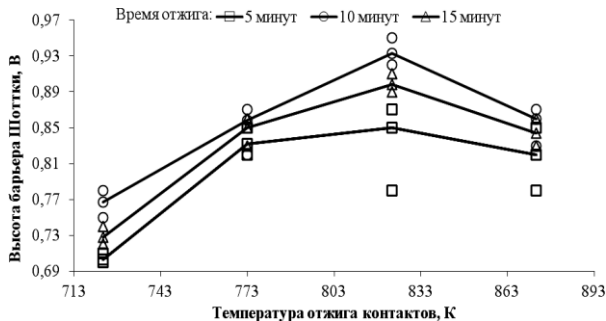


Рис. 2 – Влияние температуры отжига на высоту потенциального барьера Ag/n-GaAs (111). $t_{подл} = 373$ К

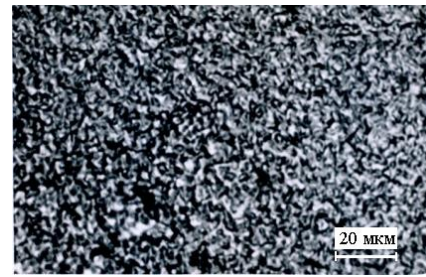
Изучение микроструктуры контактов показало, что повышение ϕ_{Bn} связано с улучшением адгезии пленок, а также начинающейся взаимной диффузией химических элементов серебра, галлия и мышьяка, образующих контакт. При отжиге структуры Ag/n-GaAs (111) при температуре 773 К начинается внедрение атомов серебра в решетку монокристалла, электронограммы в приконтактной области полупроводника имеют видоизмененную систему рефлексов, отжиг при 823 К приводит к появлению небольшого количества мышьяка и галлия в пленке Ag (рис. 3).



Рис.3 - Электронограмма от пленки барьерного перехода Ag/n-GaAs. $t_{отж} = 823$ К, $t_{отж} = 10$ минут

Структура металлических пленок контактов, созданных при рекомендованном режиме термообработки ($t_{подл} = 373$ К, $t_{отж} = 823$ К, $t_{отж} = 10$ минут, $\phi_{Bn} = 0,95$ В), поликристаллическая мелкозернистая (рис. 4а, $\times 5000$). Насыщенный слой неравномерный по толщине и имеет островковый характер. При увеличении $\times 60000$ видна кристаллическая структура (рис. 4б). При температуре отжига 873 К образуется

эвтектика Ag-As в тройной системе «Ga-As-Ag», которая при отжиге приводит к оплавлению пленки и ухудшению структуры и свойств контактов.



а)



б)

Рис. 4 - Структура металлических пленок контактов Ag/n-GaAs. $t_{отж} = 823$ К, $t_{отж} = 10$ минут

4. ВЫВОДЫ

Результаты исследования показали влияние технологических факторов на высоту потенциального барьера Шоттки переходов Ag/n-GaAs.

Предложенная химическая обработка приводит к пассивации поверхности арсенидогаллиевой подложки.

Установлено влияние температурного фактора на диффузию мышьяка и галлия в пленку серебра, что приводит к формированию переходных областей неоднородного химического состава.

В процессе взаимодействия наблюдается не только металлизация переходной области, но и проникновение металла вглубь полупроводниковой подложки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору Швецу Евгению Яковлевичу за плодотворную дискуссию и ценные замечания.

The Interface Separation Boundary Influence on the Metal-Semiconductor Barrier Transitions Parameters

V.S. Dmitriev

Zaporizhzhya State Engineering Academy, 226, Soborny Ave., 69006 Zaporizhzhya, Ukraine

The methods for manufacturing devices with Schottky barrier should provide the required structure of the interface and the ability to produce high-quality "metal-semiconductor" layers over a large area. It is of interest the separation boundary structure control of the contact between a metal and a semiconductor,

which is achieved by thin-film structures annealing. The contacts to epitaxial n -type GaAs layer (111) a few micrometers thick with a carriers mobility of more than $5000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ and the electrons concentration $n_{e,l} = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, that was grown on highly doped substrates ($n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) are investigated. The deposition of silver was produced on the GaAs-substrate by vacuum deposition at a residual pressure of about $2,66 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Produced structures Ag/ n -GaAs were annealed in the 723...873 K temperature range. The optimum depth of silver penetration into gallium arsenide contact region is found at an annealing temperature of 823 K during 10 min., $\varphi_{Bn} = 0,95 \text{ V}$. The structure of contacts metal films is polycrystalline, fine-grained, in composition it mostly corresponds to sprayed material.

Keywords: Gallium arsenide, Silver, Schottky Barrier, Contact region, Annealing, Transition layer, Structure.

Вплив міжфазної межі розділу на параметри бар'єрних переходів метал-напівпровідник

В.С. Дмитрієв

Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, 69006, Запоріжжя, Україна

В даний час дослідження і розробка гетеропереходів ведуться в напрямках розробки технологічних режимів створення проміжних фаз на межі метал-напівпровідник для зниження впливу поверхневих станів на роботу приладів з бар'єрами Шоттки. Недостатньо вивчений вплив міжфазної межі розділу на висоту бар'єру Шоттки φ_{Bn} , хоча передбачається, що його електрофізичні властивості багато в чому визначаються станом структури в зоні контакту. Досліджувалися структури Ag/ n -GaAs (111). Параметри підкладки: n - n^+ GaAs (111) В епітаксійний монокристалічний, $d_{e,ш} = 2 \text{ мкм}$, $n_{e,ш} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $n_{підкл} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\mu > 5000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Бар'єрні переходи виготовляли в вакуумі ($p = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) термічним випаровуванням. GaAs- підкладки оброблялись в суміші толуолу і метанолу (1:2), в поліруючому травнику $3\text{H}_2\text{SO}_4\text{-1H}_2\text{O}_2\text{-1H}_2\text{O}$; витримувалися в діоксигантарній кислоті $\text{HOOC-SH}(\text{OH})\text{-SH}(\text{OH})\text{-COOH}$. Відпал структур проводили в інтервалі температур 723 ... 873 К протягом 5...15 хвилин. Рекомендований режим термічної обробки для отримання бар'єрів Шоттки Ag/ n -GaAs (111) з висотою потенційного бар'єру порядку 0,95 В: температура відпалу – 823 К, тривалість відпалу - 10 хвилин. Встановлений вплив температурного чинника на дифузію мш'яку і галію в плівку срібла, що призводить до формування перехідних областей неоднорідного хімічного складу.

Ключові слова: Арсенід галію, Срібло, Бар'єр Шоттки, Приконтактна область, Відпал, Перехідний шар, Структура.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. P. Jayavel, J. Kumar, P. Ramasam, R. Premanand, *Indian J. Eng. Mater. S.* **7**, 340 (2000).
2. S.A. Zuev, G.V. Kilessa, E.E. Asanov, V.V. Starostenko, S.V. Pokrova, *Semiconductors* **50**, 810 (2016).
3. C.H. Park, Jong-Ho Lee, *Solid State Electron.* **69**, 85 (2012).
4. R. Ludeke, T.-C. Chiang, T. Miller, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 581 (1983).
5. Е.Я. Швець, Л.Б. Дмитрієва, В.С. Дмитрієв, *Металлургия* **26**, 126 (Запорожье: ЗГИА: 2011) (Ye.Ya. Shvets, L.B. Dmitriyeva, V.S. Dmitriyev, *Metallurgiya* **26**, 126 (Zaporozh'ye: ZGIA: 2011)).
6. T.U Kampen, *Appl. Surf. Sci.* **190**, 461 (2002).
7. Y.G. Wang, S. Ashok, *Thin Solid Films* **173**, L149 (1989).
8. V.S. Dmitriyev, Ye.Ya. Shvets, *X Międzynarodowa naukowo-praktyczna konferencja «Naukowa przestrzeń Europy - 2014»*, 58 (Przemysł: Nauka i studia: 2014).
9. V.S. Dmitriyev, *X mezinárodní vědecko-praktická konference «Moderní vývojenosti vědy-2014»*, 3 (Praha: Publishing House «Education and Science»: 2014)
10. Е.Я. Швець, Л.Б. Дмитрієва, В.С. Дмитрієв, *Металлургия* **27**, 138 (Запоріжжя: ЗДІА: 2012) (Ye.Ya. Shvets, L.B. Dmitriyeva, V.S. Dmitriyev, *Metallurgiya* **27**, 138 (Zaporizhzhya: ZDIA: 2012)).
11. Е.Я. Швець, В.С. Дмитрієв *Прогресивні технології та прилади* **2**, 288 (Луцьк: ЛНТУ: 2012) (Ye.Ya. Shvets', V.S. Dmytriyeu, *Prohresyivni tekhnolohiyi ta prylyady* **2**, 288 (Luts'k: LNTU: 2012)).
12. K. Takei, R. Kapadia, Y. Li, E. Plis, S. Krishna, A. Javey, *J. Phys. Chem. C* **117**, 17845 (2013).
13. H.-Y. Cheung, H. Lin, F. Xiu, F. Wang, S.P. Yip, J.C. Ho, C.-Y. Wong, *J. Phys. Chem. C* **118**, 6903 (2014).
14. W.P. Leroy, K. Opsomer, S. Forment, S. Van Meirhaeghe, *Solid State Electron.* **49**, 878 (2005).
15. E. Özavcı, S. Demirezen, U. Aydemir, Ş Altındal, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **194**, 259 (2013).
16. H. Tecimer, A. Türüt, H. Uslu, Ş. Altındal, İ. Uslu, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **199**, 194 (2013).
17. Ö. Güllü, M. Biber, R.L. Van Meirhaeghe, A. Türüt, *Thin Solid Films* **516**, 7851 (2008).
18. *Annual Book of ASTM Standards 2010* (Ed. V.A. Mayer) (West Conshohocken: ASTM International: 2010).
19. S.M. Sze, K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition* (Hoboken: A John Wiley & Sons, Inc.: 2006).
20. *Межфазные взаимодействия и механизмы деградации в структурах металл-InP и металл-GaAs* (Ред. Р.В. Конакова) (Киев: НАН України: 1999) (*Mezhfaznye vzaemodestviya u mekhanizmy dehradatsyy v strukturalakh metall-InP y metall-GaAs* (Red. R.V. Konakova) (Kyev: NAN Ukraynu: 1999)).
21. Б.А. Нестеренко, В.В. Миленин, А. А. Наумовец *Український фізический журнал* **34**, 899 (1989) (B.A. Nesterenko, V.V. Milenin, A.A. Naumovets, *Ukr. Fiz. J.* **34**, 899 (1989)).