

Влияние быстрого термического отжига на параметры арсенидгаллиевого низкобарьерного диода с приповерхностным δ -легированием

© А.В. Мурель[†], В.М. Данильцев, Е.В. Демидов, М.Н. Дроздов, В.И. Шашкин

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 22 апреля 2013 г. Принята к печати 30 апреля 2013 г.)

Экспериментальные исследования влияния быстрого термического отжига на низкобарьерные диодные структуры, используемые при изготовлении микроволновых детекторов для систем радиовидения, указывают на возрастание эффективной высоты барьера. Предполагая, что эффект связан с диффузионным расплыванием δ -слоя кремния, который определяет токоперенос в модифицированном диоде, построена теоретическая модель и оценен коэффициент диффузии кремния в приповерхностной области арсенида галлия ($D \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ при 600°C). Сравнение с опубликованными данными позволяет предположить, что диффузия в приповерхностном слое существенно облегчена по сравнению с объемной. Высказывается предположение, что причиной ускорения диффузионного процесса могут быть высокое электрическое поле, создаваемое заряженной плоскостью доноров, а также повышенная плотность дефектов вблизи поверхности. Практический результат заключается в появляющейся возможности в определенных пределах повышать эффективную высоту барьера в выращенных структурах, что позволит подогнать параметры низкобарьерных диодов к оптимальному значению для получения чувствительных детекторов.

1. Введение

Для разработки полупроводниковых матриц для радиовидения в миллиметровом диапазоне длин волн необходимо иметь диоды с пониженной высотой барьера, так называемые „zero-bias detector diodes“, т. е. детекторные диоды, не требующие для реализации высокой чувствительности подачи напряжения смещения. Как показано теоретически и подтверждено экспериментами, оптимальная высота барьера таких диодов должна составлять $\sim 0.3 \text{ эВ}$ [1], при которой обеспечивается оптимальное согласование с антенной и максимум чувствительности при нулевом смещении.

Нами реализованы арсенид-галлиевые низкобарьерные диоды (НБД) на основе барьеров Шоттки с приповерхностным (4–5 нм) изотипным δ -легированием и осаждением *in situ* слоя алюминия (что является принципиально важным) методом металлоорганической газофазной эпитаксии [2]. δ -Слой обеспечивает смену механизма транспорта носителей через барьер Шоттки, вызывая уменьшение эффективной величины барьера (т. е. барьера, определяемого при формальном применении теории термоэлектронной эмиссии), что детально рассмотрено в работах [3,4]. Показано, что они являются перспективными для создания планарных матричных приемных систем радиовидения в коротковолновой части миллиметрового диапазона длин волн [1].

В этой статье мы исследуем влияние быстрого термического отжига (БТО) на транспортные характеристики НБД. В послеростовых структурах слои кремния располагаются в одной плоскости и имеют вид δ -функции, как показано многими исследователями [5,6]. Термический отжиг изготовленных структур должен приводить к

расплыванию δ -слоя кремния за счет диффузионных процессов. При этом будет изменяться профиль барьера вблизи границы металл–полупроводник (МП) и соответственно его туннельная прозрачность, что приведет к изменению вольт-амперной характеристики (ВАХ) диода.

2. Модель

В работе [5] методом вольт-фарадных характеристик (ВФХ) было показано, что локализация примеси происходит в пределах постоянной решетки, а диффузию при ростовой температуре и малых временах роста покрывающего слоя можно не учитывать. Таким образом, мы можем описать распределение примеси как гауссово с уширением ΔR_p (в пределах постоянной решетки арсенида галлия). В этом случае потенциальный рельеф на границе МП низкобарьерных диодов и соответственно его прозрачность определяются параметрами δ -слоя (глубиной залегания d_0 и слоевой концентрацией доноров N^{2D}).

БТО инициирует процесс диффузии примеси из δ -слоя. Предполагая диффузию из одномерного ограниченного источника при температуре отжига T_a и времени t с коэффициентом диффузии примеси D , можно записать результирующее распределение примеси в виде

$$N(x, t) = \frac{N^{2D}}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-d_0)^2}{4Dt}}, \quad (1)$$

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT_a}}, \quad (2)$$

где D_0 — предэкспоненциальный фактор, E_a — энергия активации примеси (кремния) в матрице (арсенид галлия).

[†] E-mail: murel@ipmras.ru

Таким образом, уширение гауссова распределения кремния ΔR_p при БТО можно выразить через параметры диффузии:

$$\Delta R_p = 2\sqrt{Dt} \tag{3}$$

и записать уравнение (1) через параметр ΔR_p , которым и будем оперировать при расчете потенциального барьера и результирующей ВАХ:

$$N_d(x) = \frac{N^{2D}}{\sqrt{\pi\Delta R_p}} e^{-\frac{(x-d_0)^2}{\Delta R_p^2}} \tag{4}$$

3. Расчет

На основании изложенной модели проводился численный расчет эффективной величины барьера структуры МП от степени уширения профиля ΔR_p , который включал в себя после задания параметров структуры (высота барьера на границе МП $\Phi_B^0 = 0.7$ эВ, глубина залегания $d_0 = 4.7$ нм и слоевая концентрация доноров N^{2D}) следующие этапы:

- расчет распределения атомов кремния $N_d(x)$ после диффузии в предположении гауссового распределения и характеризуемого задаваемым параметром ΔR_p в диапазоне от 1 до 20 нм (рис. 1, *a*);

- расчет потенциального барьера на границе МП численным решением уравнения Пуассона [6] при различном приложенном напряжении V от -1 до $+0.5$ В с шагом 0.1 В (рис. 1, *b* при $V = 0$ В);

- для рассчитанного потенциального барьера решается уравнение Шредингера методом матрицы переноса [7] с нахождением коэффициента прохождения электронов $T(E)$ в зависимости от энергии электронов E и приложенного смещения V ;

- рассчитывается прозрачность барьера от напряжения смещения и строится результирующая ВАХ;

- из ВАХ находится эффективная высота барьера модифицированного диода Шоттки [8,9].

Из рис. 1, *b* видно, что расплывание δ -слоя доноров изменяет форму потенциального барьера на границе МП, а следовательно и эффективную высоту барьера. Итогом расчетов является зависимость теоретически рассчитанной высоты барьера от параметра уширения δ -слоя φ_B^{th} (ΔR_p). Поскольку уширение связано с коэффициентом диффузии примеси и временем отжига соотношением (3), изменение высоты барьера можно связать с параметрами отжига. Таким образом были рассчитаны зависимости изменения высоты барьера от уширения δ -слоя ΔR_p для различных начальных значений эффективных высот барьера (от ~ 0.4 эВ до омических), определяемых слоевой концентрацией доноров N^{2D} от $5.8 \cdot 10^{12}$ до $12 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$. Глубина залегания оставалась постоянной и равной $d_0 = 4.7$ нм. Теория предсказывает монотонный рост высоты барьера на ~ 0.1 эВ при увеличении уширения ΔR_p до $10-20$ нм (рис. 2).

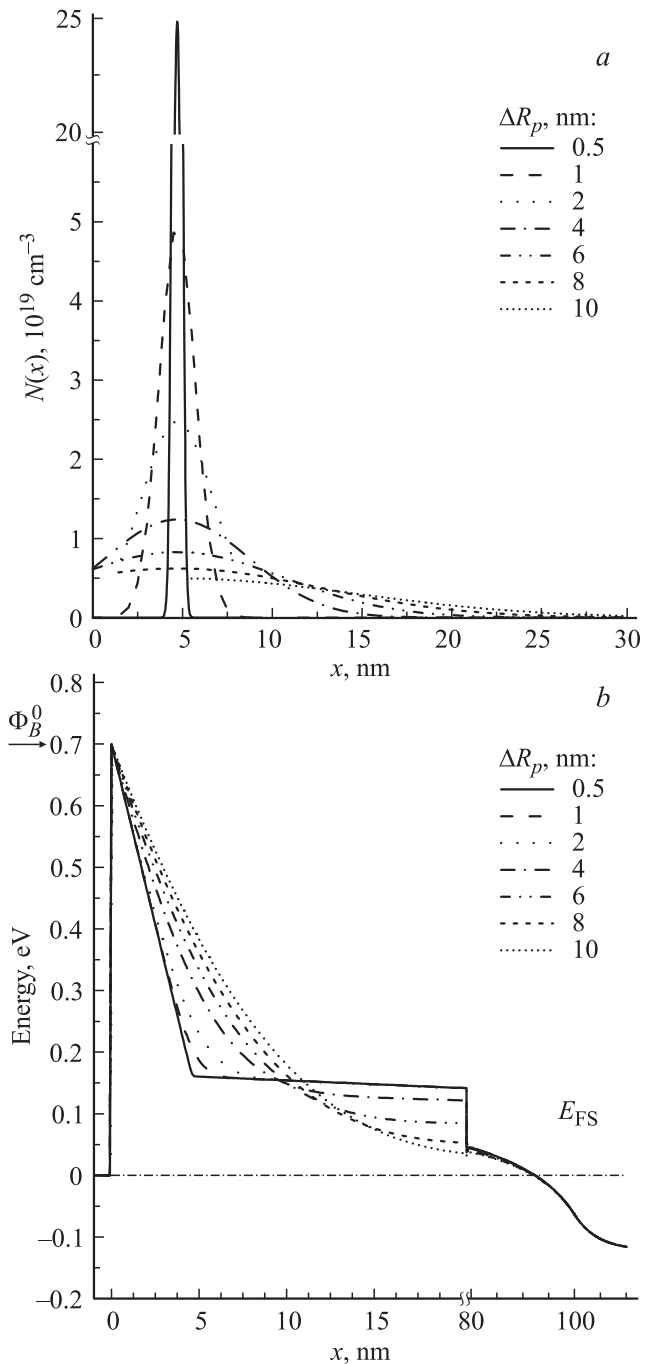


Рис. 1. *a* — модельное гауссово распределение атомов кремния с различным уширением ΔR_p ; *b* — соответствующее изменение потенциального барьера на границе МП. Высота барьера на границе МП $\Phi_B^0 = 0.7$ эВ, глубина залегания доноров $d_0 = 4.7$ нм и их слоевая концентрация $N^{2D} = 8.8 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$.

4. Эксперимент

δ -Легированные кремнием структуры выращивались на подложках n^+ -GaAs методом газовой эпитаксии. Структура НБД состояла из эпитаксиального нелегированного слоя толщиной 100 нм с δ -легированным слоем кремния, встроенного на глубину ~ 5 нм от поверхно-

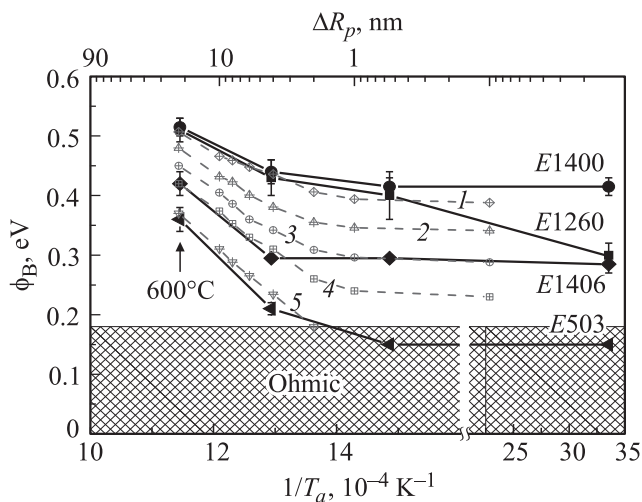


Рис. 2. Зависимость изменения экспериментально наблюдаемой эффективной высоты барьера диодов от температуры отжига (нижняя ось, сплошные кривые) и теоретической — от уширения ΔR_p (верхняя ось, пунктирные кривые для N^{2D} , 10^{-12} см^{-2} : 1 — 5.8, 2 — 6.8, 3 — 7.8, 4 — 8.8, 5 — 12 и $d_0 = 4.7 \text{ нм}$). Заштрихованный прямоугольник показывает область „омических“ контактов.

сти, и последующего роста пленки алюминия ($\sim 100 \text{ нм}$) из диметилэтиламиналана при 200°C без прерывания процесса. Методом фотолитографии формировались мезаструктуры с контактами диаметром от 500 до 10 мкм.

Были отобраны диодные структуры с различной эффективной высотой барьера от 0.4 эВ до омических и проведены БТО в диапазоне температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$ (верхняя граница определялась термической устойчивостью алюминиевого контакта) и временем 60 с в атмосфере азота. Также проверялось влияние БТО на δ -слой кремния, расположенный в объеме арсенида галлия на расстоянии $\sim 85 \text{ нм}$ от поверхности методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке TOFSIMS_5.

Результаты экспериментов по отжигу НБД подтвердили предсказанный теорией эффект, заключающийся в росте экспериментально определенной высоты барьера $\phi_B^{\text{exp}}(T_a)$. Аналитическая зависимость ΔR_p от температуры отжига определяется формулами (2) и (3), однако необходимо знание параметров диффузии примеси, которые в общем случае неизвестны:

$$\Delta R_p = 2\sqrt{Dt} = 2\sqrt{D_0t} e^{-\frac{E_a}{2kT_a}}. \quad (5)$$

Из формулы следует, что $\ln(\Delta R_p) \approx -1/T_a$. В соответствии с этим сравнение расчетных и экспериментальных данных проведем на одном графике с разными осями по x : теоретическую ϕ_B^{th} ($\ln(\Delta R_p)$) и экспериментальную $\phi_B^{\text{exp}}(1/T_a)$ (рис. 2) методом совмещения. Как видно из рисунка, температурному отжигу 600°C соответствует уширение $\sim 20 \text{ нм}$, что позволяет из (3) оценить коэффициент диффузии примеси, который составил $\sim 2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$.

5. Обсуждение

Кремний — основная примесь n -типа в арсениде галлия является амфотерной и может быть в зависимости от места замещения в решетке мелким донором (Si_{Ga}) или мелким акцептором (Si_{As}) [10]. Растворимость Si_{As} много ниже, чем Si_{Ga} , за исключением случаев очень высоких уровней концентрации кремния, когда и проявляются эффекты самокомпенсации. Диффузия кремния в арсениде галлия исследовалась, в частности и из δ -слоев, методами вторичной ионной масс-спектрологии [10–15] и вольт-фарадных характеристик [15,16]. Для объяснения полученных экспериментальных данных было предложено несколько механизмов диффузии. Модель парной диффузии [15,16] предполагает, что электрически нейтральные пары $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$ мигрируют посредством перескока в вакансии галлия или мышьяка, в то время как одиночные ионы Si_{Ga} и Si_{As} малоподвижны. Альтернативная теория [15] предполагает, что происходит кулоновское объединение Si_{Ga}^+ и V_{As}^- в нейтральный комплекс $(\text{Si}_{\text{Ga}}^+-\text{V}_{\text{As}}^-)$, посредством которого кремний диффундирует. В экспериментальных работах по полученным параметрам диффузии кремния наблюдается некоторый разброс, однако если их привести к температуре 600°C , то получим значение для коэффициента диффузии $(1\text{--}6) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$, которое на 2 порядка меньше полученного нами, а значит уширение должно быть на порядок меньше, согласно формуле (3), чем мы предполагаем в своих расчетах.

Проведенный нами эксперимент по отжигу δ -слоя кремния, расположенного на расстоянии $\sim 85 \text{ нм}$ от поверхности, подтвердил выводы приведенных работ, что распределение атомов кремния при температуре отжига или роста $\sim 600^\circ\text{C}$ практически не изменяется (рис. 3). К сожалению, δ -слои в НБД пока не удалось

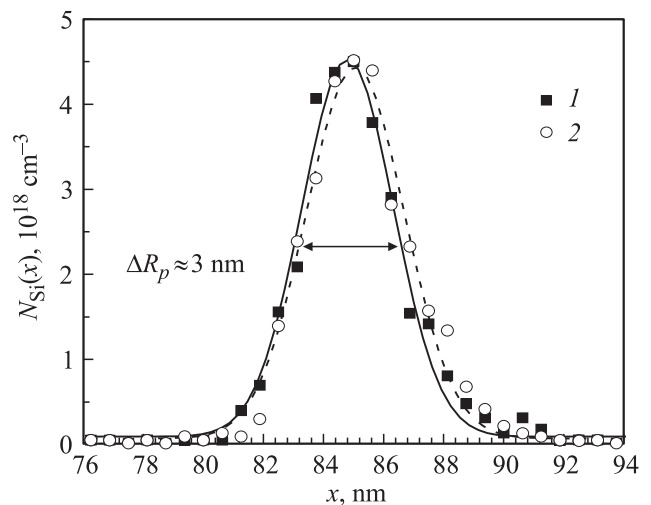


Рис. 3. Распределение атомов кремния в структуре с δ -слоем ($N_{\text{Si}}^{2D} = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$), расположенным на расстоянии $\sim 85 \text{ нм}$ от поверхности до (1) и после (2) отжига при $600^\circ\text{C}/60 \text{ с}$, определенное методом ВИМС.

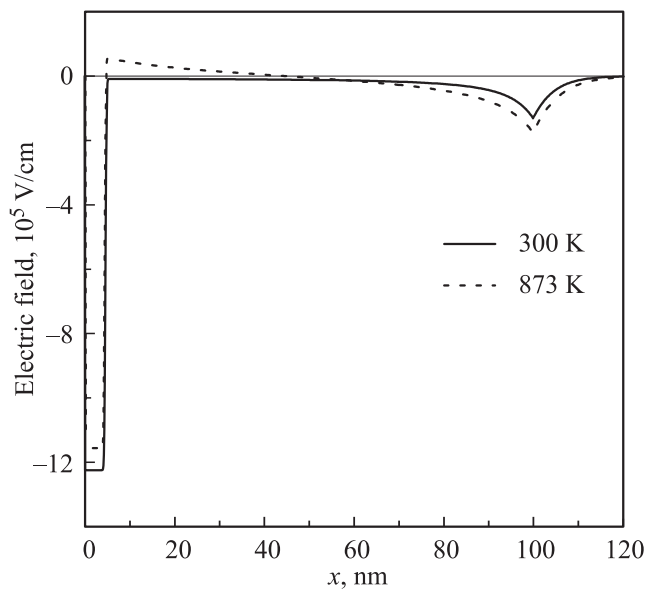


Рис. 4. Рассчитанное распределение электрического поля в структуре НБД при комнатной температуре и температуре отжига (600°C). Параметры расчета $\Phi_B^0 = 0.7$ эВ, глубина залегания доноров $d_0 = 4.7$ нм и их слоевая концентрация $N^{2D} = 8.8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

разрешить этим методом вследствие их очень близкого расположения к поверхности.

Наблюдаемое изменение характеристик НБД при отжиге, очевидно, предполагает, что диффузия в приповерхностном слое существенно облегчена по сравнению с объемной и составляет, согласно модели, величину $\sim 2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ при 600°C . Причиной ускорения диффузионного процесса может быть, по нашему мнению, наличие высокого электрического поля, создаваемого заряженной плоскостью доноров (теоретическое обоснование дано еще в работах 1970-х годов, например, [17]) при повышенной концентрации вакансий в приповерхностной области.

Рассчитанное распределение электрического поля в структуре НБД при комнатной температуре и температуре отжига (600°C) приведено на рис. 4 и достигает значений более 10^6 В/см у границы с металлом. Поэтому вполне вероятно, что положительно-заряженные Si_{Ga}^+ могут дрейфовать в этом поле к границе с металлом и вызывать наблюдаемый эффект. Нужно отметить, что в этом сценарии должно происходить самоограничение эффекта, связанное с монотонным уменьшением электрического поля вследствие расплывания δ -слоя.

В экспериментальной работе Н.С. Nutt et al. [18] предлагается двухступенчатая модель диффузии, и для сильно легированных планарных структур (более $1.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) обнаружена быстрая компонента диффузии кремния в направлении роста с коэффициентом диффузии $(2-3) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ при 580°C . Эта величина хорошо коррелирует с вычисленным по нашей модели значением $\sim 2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ при 600°C .

6. Заключение

Показано, что термический отжиг НБД приводит к росту эффективной высоты барьера, что, по-видимому, связано с диффузионным расплыванием δ -слоя кремния, который определяет токоперенос в модифицированном диоде. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что диффузия в приповерхностном слое существенно облегчена по сравнению с объемной. Причиной ускорения диффузионного процесса могут быть высокие электрические поля, создаваемые заряженной плоскостью доноров, а также дефекты вблизи поверхности, являющейся для них стоком.

Практический результат данного исследования заключается в появляющейся возможности в определенных пределах повышать эффективную высоту барьера в выращенных структурах, что позволит подогнать параметры низкобарьерных диодов к оптимальному значению для получения чувствительных детекторов. Эксперимент показывает, что термическим отжигом можно получить диоды с оптимальным значением эффективной высоты барьера ($0.25-0.35$ эВ), если по технологическим причинам они оказались более низкоомными.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН № 24 „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“ и проекта РФФИ № 11-02-00700_а. Использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН.

Список литературы

- [1] V.I. Shashkin, Y.A. Drjagin, V.R. Zakamov, S.V. Krivov, L.M. Kukin, A.V. Murel, Y.I. Chechenin. *Int. J. Infrared and Milliwaves*, **28**, 945 (2007).
- [2] В.И. Шашкин, А.В. Мурель, Ю.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, О.И. Хрыкин. *Микроэлектроника*, **26**, 37 (1997).
- [3] В.И. Шашкин, А.В. Мурель. *Микроэлектроника*, **39**, 348 (2010).
- [4] E.F. Schubert, J.B. Stark, B. Ullrich, J.E. Cunningham. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1508 (1988).
- [5] P. Schmidt, K. Deppert, H. Kostial. *J. Cryst. Growth*, **107**, 259 (1991).
- [6] Программа 1D-Poisson на сайте www.nd.edu/~gsnyder.
- [7] *Туннельные явления в твердых телах* (М., Мир, 1973). [Пер. с англ.: *Tunneling Phenomena in Solids*, ed. by E. Burstein, S. Lundqvist (N.Y., Plenum Press, 1969)].
- [8] E.F. Schubert, J.B. Stark, T.H. Chiu, B. Tell. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 293 (1988).
- [9] R.B. Beall, J.B. Clegg, J.J. Harris. *Semicond. Sci. Technol.*, **3**, 612 (1988).
- [10] M.E. Greiner, J.F. Gibbons. *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 750 (1984).
- [11] J.E. Cunningham, T.H. Chiu, W. Jan, T.Y. Kuo. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1452 (1991).
- [12] T.H. Chiu, J.E. Cunningham, B. Tell, E.F. Schubert. *J. Appl. Phys.*, **64**, 1578 (1988).
- [13] K.H. Lee, D.A. Stevenson, M.D. Deal. *J. Appl. Phys.*, **68**, 4008 (1990).
- [14] K.B. Kahen. *J. Appl. Phys.*, **66**, 6176 (1989).

- [15] Yong Kim, Moo Sung Kim, SukKi Min, Choochon Lee. J. Appl. Phys., **69**, 1355 (1991).
- [16] Ph. Jansen, M. Meuris, M. Van Rossum, G. Borghs. J. Appl. Phys., **68**, 3766 (1990).
- [17] D. Shaw, A.L.J. Weells. Brit. J. Appl. Phys., **17**, 999 (1966).
- [18] H.C. Nutt, R.S. Smith, M. Towers, P.K. Rees, D.J. James. J. Appl. Phys., **70**, 821 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

The impact of rapid thermal annealing on the parameters of gallium arsenide low-barrier diode with near-surface δ -doping

A.V. Murel, V.M. Daniltsev, E.V. Demidov,
M.N. Drozdov, V.I. Shashkin

Institute of Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract Experimental studies of the effects of the rapid thermal annealing on low-barrier diode structures used in the manufacture of detectors for Millimeter-Wave Imaging Arrays to a increase of the effective height of the barrier. Assuming that the effect is related to the diffusion δ -silicon layer, which defines current in the modified diode, built a theoretical model and measured diffusion coefficient of silicon in the surface layer of gallium arsenide ($D \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 600°C). Comparison with published data suggests that the diffusion in the surface layer is made much easier in comparison with the volume. It is suggested that the cause of acceleration of the diffusion process can be high electrical field generated by a charged plane donors, as well as the increased density of defects near the surface. The practical result is the emerging possibility, within certain limits, to raise the effective height of the barrier in the grown structures, which will match the low-barrier diodes to the optimum to obtain sensitive detectors.