

Е.Ф. Венгер, И. Готовы*, Л.В. Шеховцов**ДЕГРАДАЦИЯ КОНТАКТА ШОТТКИ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ**

Исследован процесс деградации контакта Шоттки NbN—GaAs методом измерения спектральных характеристик латеральной фотоЭДС. Результаты позволяют установить закономерную связь между формой спектральных кривых, концентрацией азота в пленке NbN и температурой отжига образцов. Показано, что после отжига при $T = 850$ °С спектральные зависимости всех исследованных образцов с содержанием азота в пленке NbN от 2 до 20 % имеют одинаковую форму с двумя максимумами противоположного знака, что указывает на формирование контакта Шоттки между NbN и GaAs. Отжиг при $T = 900$ °С приводит к изменению формы спектральной характеристики для образцов с концентрацией азота в пленке NbN 15 и 20 %, формированию проводящего переходного слоя в области истощения контакта Шоттки и ухудшению его электрофизических характеристик. Вследствие отжига при $T = 950$ °С происходит деградация контакта Шоттки для всего исследованного диапазона концентрации азота в пленке NbN.

Ключевые слова: латеральная фотоЭДС, контакт Шоттки, спектральная характеристика, деградация.

ВВЕДЕНИЕ

Проблему выяснения механизмов формирования и возможной модификации под действием температуры контакта металл—полупроводник можно условно разделить на несколько аспектов.

Первый — «технологический» — это подбор барьерообразующих металлов с высокой термостойкостью, что вызвано необходимостью получения стабильной границы раздела гетеросистемы, которая в реальных полупроводниковых приборах (например, диодах Шоттки) в процессе эксплуатации подвергается многократным термическим разогревам. С этой точки зрения бориды и нитриды переходных металлов (Nb, Ti, Ta) — перспективные материалы. Они по своим свойствам являются металлоподобными, обладают низким удельным сопротивлением (~150—400 Ом·см — для NbN) [1,2].

Для нитридов переходных металлов характерно образование ими фаз внедрения, т.е. фаз с простыми структурами, построенными по типу внедрения атомов неметалла в кристаллическую структуру металла [3]. Внедрение атомов неметалла в решетку металла сопровождается не простым образованием соединений типа кластеров, а формированием сильных химических связей между атомами металла и неметалла, что приводит к изменению их физических свойств, таких как тугоплавкость, твердость [4].

Второй аспект технологии формирования контактов металл—полупроводник связан с процессами возникновения переходных слоев. Это может быть, с одной стороны, слой металла, прилегающий к полупроводнику, с фазовым составом, отличным от остальной части пленки. Наблюдаются также переходные слои, которые содержат соединения металлов с атомами Ga или As, с металлическими свойствами [5,6]. С другой стороны — это переходной слой в полупроводнике, прилегающий к границе раздела с металлом, с измененным относительно остального объема составом или уровнем легирования [2,7—9].

Известно, что для гетероструктур характерны процессы перекрестной диффузии химических элементов, входящих в состав пленки и полупроводника. При этом происходят эти процессы как на стадии технологического формирования структуры, так и в процессе их эксплуатации, сопро-

обладающим тепловыделением. Изучению атомного строения таких межфазных границ уделяется пристальное внимание [10—12].

Третий важный аспект, — собственно, методы исследования многослойной неоднородной структуры, которой в конечном счете является контакт Шоттки. Многообразие методик, используемых для исследования структурных и электрофизических свойств контактов металл—полупроводник, свидетельствует как об актуальности, так и о сложности процессов формирования гетеросистем различного состава, а также о трудностях, связанных с интерпретацией результатов исследований. С этой точки зрения фотоэлектрические методы исследования неоднородных гетеросистем являются информативными и перспективными.

В свою очередь гетеросистема, состоящая из металлоподобного соединения NbN и полупроводникового материала GaAs, — это удобная модель для исследования процессов формирования контакта Шоттки, изменения электрофизических свойств и их возможной деградации в результате термического отжига.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗЦОВ

Фотоэлектрическая методика, основанная на исследовании спектральных характеристик латеральной фотоЭДС в полупроводниковых гетеросистемах, позволяет обнаружить и определить изменение потенциального барьера, прежде всего, возле границы раздела металлической пленки и полупроводниковой подложки [8]. Важной особенностью этой методики является измерение сигнала в условиях равенства падающего на исследуемый образец количества квантов возбуждающего света.

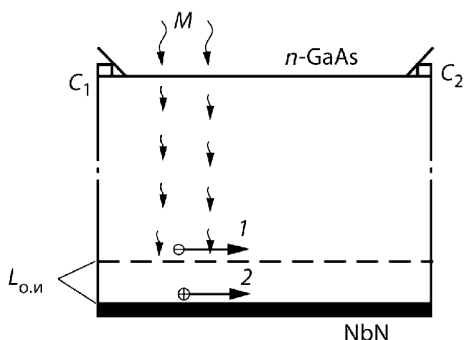


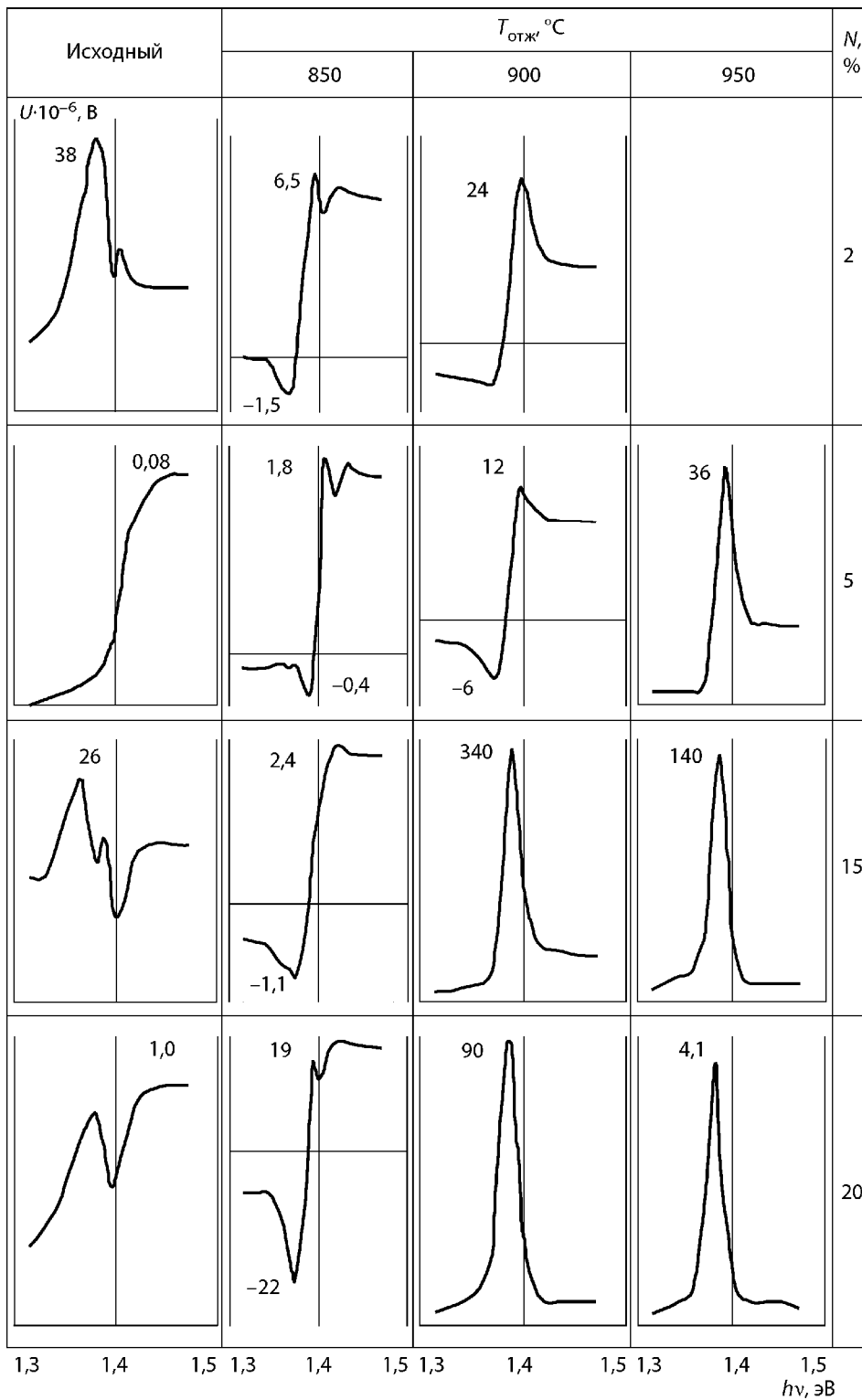
Рис. 1. Схема генерации латеральной фотоЭДС: M — модулированное монохроматическое излучение; I — поток неравновесных электронов вдоль потенциального барьера в нейтральной области GaAs; 2 — поток неравновесных дырок в области истощения и переходном слое; $L_{0,и}$ — область истощения контакта Шоттки NbN—GaAs; C_1, C_2 — измерительные контакты

Исследовались модельные образцы контакта Шоттки NbN—GaAs с различным содержанием азота в пленке NbN: 2, 5, 15 и 20 %. В целях формирования резкого перехода на границе раздела металл—полупроводник контакты Шоттки подвергались термическому отжигу после нанесения пленки NbN на поверхность полупроводника. Исследованные образцы отжигались в интервале температур 850—950 °C [1]. Толщина пленки NbN составляла 100—150 нм, концентрация примесей в подложке n -GaAs: T_e — $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, толщина подложки — 200 мкм, длина и ширина образцов — 10—12 мм. Измерения проводились на частоте модулированного света 540 Гц при $T = 300 \text{ К}$. Геометрия опыта представлена на рисунке.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В таблице представлены спектральные характеристики латеральной фотоЭДС, измеренные в образцах контакта NbN—GaAs при интенсивности возбуждающего света $8 \cdot 10^{14} \text{ квант}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$; освещение образца осуществлялось со стороны подложки GaAs.

Спектральные характеристики латеральной фотоЭДС в образцах контакта Шоттки NbN—GaAs



Как видим, в колонке, где приведены результаты для неотожженных (исходных) образцов, спектральные характеристики фотоЭДС имеют разнообразную форму. Отжиг образцов структуры NbN—GaAs приводит к их качественным изменениям.

После отжига при $T = 850$ °С для всех образцов с концентрацией азота в пленке NbN от 2 до 20 % спектральные характеристики приобретают сложный вид с двумя выраженными максимумами, расположенными вблизи края поглощения GaAs — 1,4 эВ. Отжиг при $T = 900$ °С для концентрации азота 2 и 5 % качественный вид кривых не изменяет, немного увеличивается амплитуда ЭДС.

Однако для концентрации азота 15 и 20 % спектральная характеристика изменилась; теперь это кривая с одним характерным максимумом в области края поглощения GaAs. Увеличение концентрации азота в пленке NbN и температуры отжига образцов NbN—GaAs не только влияет на форму спектральной характеристики, но и увеличивает ее амплитуду.

Дальнейший отжиг при $T = 950$ °С приводит к деградации контакта Шоттки с содержанием азота в пленке NbN 2 %, образцы с концентрацией азота 10 % оказались термически нестабильными уже при температуре ниже 850°С. Спектральные характеристики для этих образцов не измерялись. Для образцов с содержанием азота 5 % теперь наблюдается кривая с одним максимумом на краю поглощения GaAs. Вид спектральных характеристик для образцов с концентрацией азота 15 и 20 % не изменяется по сравнению с отжигом при $T = 900$ °С, но уменьшается их амплитуда.

Таким образом, в сводной таблице спектральных характеристик отчетливо видна тенденция трансформации кривых с двумя максимумами противоположного знака в кривую с одним выраженным максимумом, а именно: высокие концентрации азота (15 и 20 %) в пленке NbN приводят к изменению вида спектральной характеристики при более низкой температуре отжига (900 °С), изменение формы кривой для образцов с концентрацией азота 5 % происходит после отжига при $T = 950$ °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В работах [13,14] проведен подробный анализ формы спектральных характеристик фотоЭДС и связи их особенностей с токами фотоносителей, которые протекают в различных «слоях» гетеросистемы. Также предложены модели зоной структуры контакта Шоттки, в которых основное внимание уделено области истощения и переходному легированному слою, сформированному возле границы металл—полупроводник.

Установлено, что измеряемая ЭДС имеет преимущественно латеральный механизм генерации. Это означает, что после разделения неравновесных электронно-дырочных пар в области приповерхностного барьера или барьера возле контакта с металлом происходит реинжекция электронов и (или) дырок в область поверхностного заряда или в квазиравновесный объем, в результате чего возникает латеральная фотоЭДС. При этом наблюдаются два вида спектральных характеристик: знакопеременная и кривая без изменения знака с выраженным максимумом в области края поглощения GaAs.

Трансформации кривых обусловлены двумя факторами: изменением соотношения между проводимостью квазиравновесного объема GaAs и переходного слоя в области истощения контакта Шоттки, а также изгиба зон у свободной поверхности GaAs и у его контакта с пленкой NbN, которые, в свою очередь, обусловлены разной концентрацией азота в NbN и температурой отжига образцов.

Анализ спектральных характеристик латеральной фотоЭДС, приведенных в таблице, позволяет проследить процесс формирования и деградации контакта между фазой внедрения NbN и GaAs.

При концентрации азота в пленке NbN 2 и 5 % в результате отжига при $T = 850$ °С формируется контакт Шоттки, и он остается стабильным после отжига при $T = 900$ °С; спектральная характеристика при этом не изменяется. Отжиг при $T = 950$ °С приводит к деградации контакта для концентрации азота 2 % и деградации его свойств с концентрацией азота 5 %. Изменение формы спектральной характеристики латеральной фотоЭДС указывает на то, что эта деградация связана, в частности, с формированием проводящего легированного переходного слоя у границы раздела полупроводника с металлом.

При концентрации азота в пленке NbN 15 и 20 % проводящий слой возникает уже после отжига при $T = 900$ °С, вследствие чего происходит ухудшение электрофизических свойств контакта. Указанные закономерности, вытекающие из изменения формы спектральной характеристики латеральной фотоЭДС, хорошо согласуются с изменением высоты барьера контакта Шоттки в зависимости от концентрации азота в пленке NbN и температуры отжига образцов [14,15].

Физические причины, которые приводят к формированию переходных слоев в NbN—GaAs, имеют сложный и разнонаправленный характер и связаны со строением межфазных границ, фазовым составом металлического контакта, концентрацией глубоких примесных уровней, плотностью поверхностных электронных состояний в полупроводнике [5—7, 9—12].

Формирование гетероструктур и отжиг при высоких температурах — термодинамически неравновесный процесс, который стимулирует интердиффузию атомов и геттерирование примесей полупроводника в приконтактную область, что приводит к изменению уровня легирования переходного слоя и уменьшению концентрации примеси в его объеме [6,16—18]. Вследствие этого увеличивается проводимость указанного слоя и наблюдается описанная выше трансформация спектральной характеристики латеральной фотоЭДС.

Следует также обратить внимание на изменение фазового состава пленки NbN с точки зрения влияния на него температурного отжига [5,12]. Оптимизация параметров контакта Шоттки связана, в частности, с формированием у границы раздела слоя арсенида ниобия. Поэтому такую структуру, строго говоря, уже нельзя рассматривать как контакт между NbN и GaAs. На границе раздела между металлом и полупроводником (в самом полупроводниковом кристалле) вероятно образование избытка галлия, что должно влиять на проводимость переходного слоя, легированного геттерированными примесями. Естественно, что этот слой будет воздействовать на пространственное разделение и диффузию неравновесных носителей заряда в области истощения контакта Шоттки и квазинейтральной области.

Отметим, что повышенная концентрация азота обуславливает образование неупорядоченных твердых растворов у границы раздела контакта Шоттки. Это приводит к деформации кристаллической решетки GaAs, а затем — к возможной потере кристаллом своих полупроводниковых свойств и превращению его в полуметалл [19].

Следствием взаимодействия фототоков в указанных слоях и областях есть генерация фотоЭДС, спектральные характеристики которой, проанализированные выше, наглядно отражают процессы формирования и деградации свойств исследованной гетеросистемы.

ВЫВОДЫ

Обобщение результатов системного исследования особенностей спектральной характеристики латеральной фотоЭДС, которая генерируется в образцах контакта Шоттки, позволяет сделать ряд важных выводов.

В результате отжига образцов гетеросистемы NbN—GaAs при $T = 850$ °С формируется контакт Шоттки, который остается стабильным после отжига при $T = 900$ °С, если концентрация азота в пленке NbN не превышает 5 % и деградирует при концентрации азота 15 и 20 %. После отжига при $T = 950$ °С происходит деструкция контакта Шоттки с содержанием азота в пленке NbN 2 % и дальнейшее ухудшение его параметров при концентрации азота 5, 15 и 20 %.

Указанные процессы связаны с формированием у границы раздела полупроводник—металл легированного слоя, проводимость которого сравнима или превышает объемную проводимость GaAs.

Исследование спектральных характеристик латеральной фотоЭДС в полупроводниковых гетеросистемах наглядно демонстрирует возможности такой методики для наблюдения стадий формирования и определения оптимальных технологических условий получения стабильного контакта Шоттки.

E.F. Venger, I. Hotovy, L.V. Shekhovtsov

SCHOTTKY CONTACT DEGRADATION AT THERMAL ANNEALING

We studied the degradation process in NbN-GaAs Schottky contact by measuring spectral characteristics of lateral emf. The results obtained made it possible to establish a link between the spectrum form, nitrogen concentration in the NbN film and annealing temperature.

After thermal annealing at $T = 850$ °C all the samples studied, with nitrogen content in the NbN film from 2 up to 20 %, demonstrate spectra of the same form, with two peaks of opposite signs. This indicates formation of Schottky contact between NbN and GaAs. Annealing at $T = 900$ °C results in a change of spectral characteristic form for the samples with nitrogen concentration in the NbN film of 15 and 20 % as well as formation of a conducting transition layer in the depletion region of Schottky contact and deterioration of its electrical characteristics. Annealing at $T = 950$ °C leads to Schottky contact degradation for the whole range of nitrogen concentration in the NbN film.

Keywords: lateral photo-emf, Schottky contact, spectral characteristic, degradation.

1. *Hotovy I., Brcka J., Huran J.* Investigation of reactively sputtered NbN films // *Fizika A.* — 1995. — 4, N 2. — P.337—342.
2. *Свойства барьеров Шоттки Nb/n — GaAs и NbN/n—GaAs / И.А. Ахинько, Е.Я. Гольдберг, А.Т. Григорьев и др. // Электрон. техника. Микроэлектроника.* — 1990. — Вып.1(135). — С.35—37.
3. *Гольдсмитт Х.Дж.* Сплавы внедрения. — М.: Мир, 1970. — 1. — 424 с.
4. *Самсонов В.Г.* Нитриды. — Киев: Наук. думка, 1969. — 380 с.
5. *Инкин В.Н., Кирпиленко Г.Г., Портнов С.М.* Особенности структуры межфазной границы NbN-GaAs // *Электрон. техника. Микроэлектроника.* — 1991. — Вып. 4(143). — С.32—35.
6. *Структура и свойства межфазных границ арсенид галлия—металл (диэлектрик) / Н.К. Максимова, В.М. Калыгина, В.П. Воронков и др. // Изв. вузов. Физика.* — 1993. — №10. — С.57—62.
7. *Nb/GaAs and NbN/GaAs Schottky barriers / X.W. Wu, L.C. Zhang, P. Bradley et al. // Appl. Phys. Lett.* — 1987.— 50, N 5.— P. 287—289.
8. *Переходной слой в контактах Шоттки TiB₂ —GaAs Au —TiB₂ —GaAs / Е.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, О.Б. Охрименко и др. // ФТП.* — 2001. — 35, № 4. — С. 439—444.
9. *Schottky and Ohmic Au contacts on GaAs: Microscopic and electrical investigation / Z. Liliental-Weber, R. Gronsky, J. Washburn et al. // J. Vac. Technol. B.* — 1986.— 4, N 4. — P. 912—918.

10. *Связь электронных свойств границы раздела фаз с межфазным взаимодействием в гетероструктурах NbN—GaAs* / А.А. Беляев, И. Готовы, Е.Ф. Венгер и др. // ЖТФ. — 1998. — **68**, № 1. — С. 63—66.
11. *Контакт Шоттки NbN/GaAs и глубокие уровни в приграничном слое GaAs* / И.А. Ахинько, В.Н. Инкин, Е.П. Карамышев и др. // Электрон. техника. Микроэлектроника. — 1990. — Вып. 5(139). — С. 42—45.
12. *Межфазные взаимодействия в гетеропереходах NbN_x—GaAs, стимулированные термической и радиационной обработками* / И. Готовы, А.А. Беляев, Е.Ф. Венгер и др. // Физика и химия обработки материалов. — 1999. — №4. — С. 72—77.
13. *Венгер Е.Ф., Готовы И., Шеховцов Л.В.* Латеральная фотоЭДС в контакте Шоттки // ОПТ. — Киев: Наук. думка, 2010. — Вып.45. — С. 100—108.
14. *Венгер Е.Ф., Готовы И., Шеховцов Л.В.* Латеральная фотоЭДС в неоднородном контакте Шоттки // ОПТ. — Киев: Наук. думка, 2011. — Вып. 46. — С. 88—94.
15. *Thermal stability of NbN films deposited on GaAs substrates* / I. Hotovy, J. Huran, D. Buc et al. // Vacuum. — 1998. — **50**, N 1-2. — P. 45—48.
16. *Wang Y.G., Ashok S.* A study of metal / GaAs interface modification by hydrogen plasma // J.Appl. Phys. — 1994. — **75**, N5. — P. 2447—2454.
17. *Поверхностное геттерирование фоновых примесей и дефектов в пластинах GaAs* / Л.С. Власенко, А.Т. Гореленок, В.В. Емцев и др. // ФТП. — 2001. — **35**, № 2. — С. 184—187.
18. *Гольдберг Ю.А., Поссе Е.А.* Образование омического контакта в процессе непрерывного нагревания диодов Шоттки на основе GaAs и GaP // Там же. — 1998. — **32**, № 2. — С. 200—202.
19. *Вигдорович Е.Н.* Кристаллографические свойства гетероструктур In_{1-x}Ga_xAs_{1-x}N_x/GaAs // Изв. Вузов. Электроника. — 2011. — № 2 (88). — С. 9—13.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
Проспект Науки, 41
03028 Киев
*Словацкий технический университет
Братислава, Словакия

Получено 30.03.2012