

零偏退火与反偏退火对含氢的 Au/n-Si 肖特基势垒的控制

元民华 乔永平 宋海智 金泗轩

北京大学物理系, 北京 100871

秦 国 刚

中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015; 北京大学物理系, 北京 100871

1993 年 6 月 16 日收到

$\langle 111 \rangle$ 晶向的掺磷的 n 型硅外延片经等离子进氢后连同未经等离子氢处理的对比片一起淀积金, 制得 Au/n-Si 肖特基势垒。实验结果表明: 氢能使 Au/n-Si 的肖特基势垒高度下降 0.13eV ; 含氢的肖特基势垒的高度可以被零偏退火与反偏退火所控制, 即零偏退火使含氢的肖特基势垒的高度降低, 而反偏退火使含氢的肖特基势垒的高度升高; 而且零偏退火与反偏退火对肖特基势垒高的这种控制作用至少在三个循环过程中是可逆的。在反偏退火以后, 含氢的肖特基势垒的高度升高的数值不仅与退火时所应用的偏置电压有关, 而且与退火温度也有关。

PACC: 7330; 7340; 6848

一、引 言

80 年代由于发现氢对半导体中广泛的深能级杂质和缺陷与浅能级杂质都有钝化作用, 单晶硅与砷化镓中氢的研究受到半导体工作者的广泛重视, 研究十分活跃。然而, 有关金属-半导体界面附近氢的行为的研究却很少, 其原因是目前还缺乏定量地、可靠地测量金属-半导体界面态以及界面处氢的分布的有效手段。Pankove 等人^[1]提出氢可以钝化表面未重构的悬挂键。Chantre 等人^[2]用等离子氢处理了 $\text{NiSi}_2/\text{p-Si}$ 肖特基势垒, 发现氢对肖特基势垒高 (SBH) 几乎不产生影响 (只增加 $0.01-0.02\text{eV}$)。Paccagnella 等人^[3]报道了在 n 型 GaAs 上形成肖特基势垒以后, 用低压射频等离子体处理, 它的 SBH 随着等离子体处理时衬底温度的增加而增加。贾勇强与秦国刚^[4]报道了在 p-Si 上制作 Al/p-Si 肖特基之前用三种不同的方法在硅中引入氢, 与不含氢的 Al/p-Si 肖特基势垒相比, 发现氢的存在可以使该肖特基势垒升高 $0.06-0.10\text{eV}$ 。我们的实验结果指出^[5,6], 氢能够明显降低 Ti/n-GaAs 和 Au/n-GaAs 的 (SBH), 另外, 我们还发现它们的 SBH 可以用零偏退火 (ZBA) 与反偏退火 (RBA) 的方法加以控制。本文关注的问题是上述 SBH 可以用 ZBA 与 RBA 加以控制的效应是砷化镓所独有的, 还是在硅的情况下也同样成立? 本文具体研究了氢对 Au/n-Si 肖特基势垒的影响, 实验结果表明, 氢也能降低

二、样品制备与实验

所使用的原材料为掺磷的 n 型硅外延片,晶向为(111),外延层的载流子浓度为 $0.5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 外延层的厚度为 $9\mu\text{m}$, 衬底为 n^+ 层,样品厚度为 0.4mm . 将所用的硅外延片一分为二,一部分采用射频 (13.5 MHz) 辉光放电法进行等离子氢处理,进氢时衬底温度为 150°C , 在 93.3Pa 的等离子氢中处理 2h, 不引入氢的另一部分作为对比片. 为了去除表面氧化层,我们用 20% 的 HF 酸溶液漂洗样品后置入溅射室,在用掩膜的条件下定积高纯 Au(99.99%), 以形成圆形 Au/n-Si 肖特基接触. 背面作成金欧姆接触.

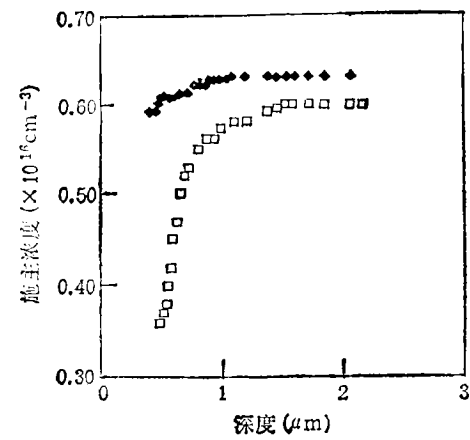


图1 Au/n-Si 肖特基势垒在经等离子氢处理后体内浅杂质的分布 PHT 表示等离子氢处理 (□); Ct 表示对比 (◆)

本工作中,由于氢的钝化作用,在含氢的 Au/n-Si 中,由半导体表面向体内推移时浅杂质浓度分布是不均匀的(如图 1 所示),而且在 ZBA 与 RBA 过程中由于氢的运动使浅杂质浓度的分布发生变化,因此不能假设浅杂质均匀分布;还由于氢的运动改变了浅杂质浓度的分布,从而影响了金属-半导体界面处的电场,使 A^{**} 改变,因此在我们的工作中也不能假设 A^{**} 为常数,所以用 $C-V$ 法和 $I-V$ 法都不适合测量我们的含氢肖特基势垒的样品. 本工作选择热激活法^[7]来测量 SBH, 这样可以同时分别确定 SBH 和 A^{**} .

实验中所使用的 Au/n-Si 肖特基二极管在 300K 下用正向电流-电压法测量,品质因子处于 1.05—1.10 范围,串联电阻为 30—50Ω, 测量温度范围为 280—320K, 退火温度为 100—130℃, 反偏退火的偏置电压为 25V, 退火时间为 1.5h.

三、实验结果与讨论

详细的测量技术和测量方法见文献[5]与[6]. 下面用 Au/n-Si(H) 与 Au/n-Si(Ct) 分别表示在等离子进氢的 n 型硅片上与在对比的(没有作等离子氢处理的) n 型硅片上淀积金而制作的肖特基势垒,主要的实验结果如下:

1. Au/n-Si(H) 的 SBH 比 Au/n-Si(Ct) 的 SBH 低 0.13eV, 即氢可以使 Au/n-Si 的 SBH 降低 0.13eV.
2. Au/n-Si(H) 的 SBH 表现出 ZBA/RBA 效应,即 ZBA 使 SBH 降低,而 RBA 使 SBH 升高. 温度为 T 时作 ZBA(零偏置下,温度为 T 时退火),退火时间为 1.5h,然后测量的 SBH 用 $\phi_{bz}(T)$ 表示,温度为 T 时作 RBA (反向偏置下,在温度为 T 时退火),时

间为 1.5h, 反向偏置电压为 25V, 然后测量的 SBH 用 $\phi_{bR}(T)$ 表示. 实验结果表明至少在三个 ZBA/RBA 循环过程中 SBH 的变化在测量精度范围内是可逆的. 我们将 Au/n-Si(H) 与 Au/n-Si(Ct) 在 ZBA/RBA 过程中 SBH 的变化示于图 2 中, 其中符号 ϕ_{bZ}, ϕ_{bR} 同时给出 ϕ_{bZ} 与 ϕ_{bR} 这两个量用以表示 ZBA/RBA 对 SBH 的控制范围. 由图 2 可以看到, 对于 Au/n-Si(H), 130℃ 下 ϕ_{bZ}, ϕ_{bR} 为 0.70, 0.77, 而对 Au/n-Si(Ct), 130℃ 下 ϕ_{bR} 与 ϕ_{bZ} 之差只有 0.01—0.02eV. 我们用 $\langle \phi_b \rangle$ 表示 ϕ_{bZ} 与 ϕ_{bR} 的平均值, 对 Au/n-Si(Ct), $\langle \phi_b \rangle = 0.83\text{eV}$.

3. 对 Au/n-Si(H), ϕ_{bR} 总是高于 ϕ_{bZ} , 但是它始终低于 Au/n-Si(Ct) 的 SBH. 我们还发现 ϕ_{bR} 的大小不仅依赖于 RBA 的偏置电压, 而且依赖于 RBA 的温度. 图 3 表示 Au/n-Si(H) 肖特基势垒二极管经 ZBA(1.5h) 和不同温度下的 RBA(25V, 1.5h) 后测得的 $\ln I/T^2$ 作为 $1/T$ 函数的实验结果, 并在图中给出 100℃ 下 ZBA(1.5h) 与不同温度下 RBA(25V, 1.5h) 后测得的 SBH. 由图 3 可以看到, 同样的退火时间, 同样的反向偏置下, 在我们的测试温度范围内(100—130℃), 退火温度越高, ϕ_{bR} 越大.

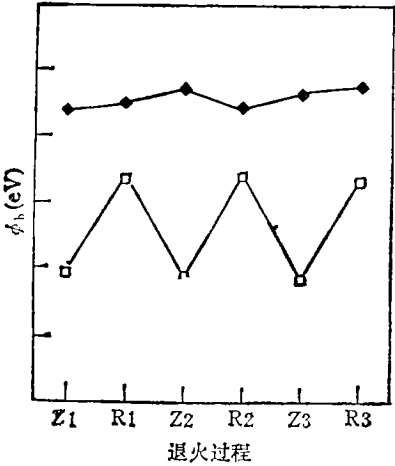


图 2 Au/n-Si(H) 和 Au/n-Si(Ct) 在 ZBA/RBA (130℃, 1.5h) 过程中 SBH 的变化 PHT 表示等离子氢处理(□); Ct 表示对比(◆); Z1 表示第一次零偏退火; R1 表示第一次反偏退火 ($V_r = 25\text{V}$). 以此类推

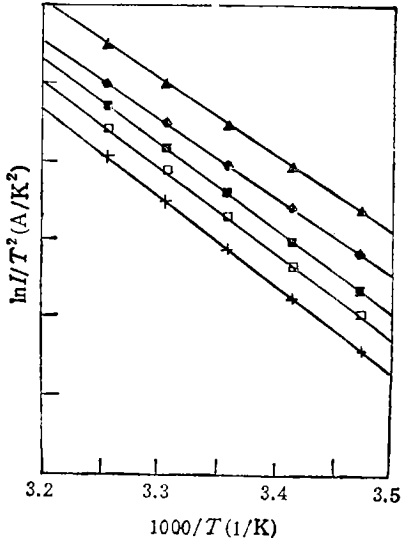


图 3 含氢的 Au/n-Si 肖特基势垒经 100℃ ZBA (1.5h) 和不同温度下的 RBA(-25V, 1.5h) 后测得的 $\ln I/T^2$ 对 $1/T$ 的实验结果以及 ZBA(1.5h) 与不同温度下 RBA 后测得的 SBH 单位为 eV; ▲为 100℃, 0V, 0.70; ◆为 100℃, -25V, 0.71; ■为 110℃, -25V, 0.74; □为 120℃, -25V, 0.75; + 为 130℃, 0V, 0.77

4. 适宜的实验条件对获得明显的 ZBA/RBA 效应是非常重要的. 根据我们的经验, 无论对硅还是对砷化镓材料, 首先, 在以上材料中引入氢的量是否足够, 对于是否有明显的 ZBR/RBA 效应是至关重要的; 其次选择衬底掺杂浓度较高的材料(对硅: 掺杂浓度约为 $0.5-1.0 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 对砷化镓掺杂浓度约为 $0.5-1.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) 较为适宜, 因为这时含氢的肖特基势垒处于反偏时金-半界面处电场较强, 但掺杂浓度也不能太高, 否

则会导致金-半接触的整流特性退化;另外,选择适宜的退火温度也是重要的,在我们的实验条件下,对 Au/n-Si(H) 与 Ti/n-GaAs(H), 选择退火温度等于或大于 100°C 为宜。

四、分析及物理模型

1. 上述实验结果为氢是引起含氢的 SBH 的变化和 ZBA/RBA 效应的根本原因提供了新的实验证据。

文献[4]报道了氢能使 Al/p-Si 的 SBH 升高,本文的实验数据不仅指出氢能使 Au/n-Si 的 SBH 降低,而且还指出在硅中与在砷化镓中一样,也存在 ZBA/RBA 效应。在含氢的基于不同的半导体材料的肖特基势垒中观察到相类似的实验现象,说明这些现象具有一定的普遍性。

2. 氢使 Au/n-Si 肖特基势垒降低并导致 ZBA/RBA 效应的物理模型。怎样理解氢的存在会影响含氢的 SBH 和造成 ZBA/RBA 效应呢? 我们认为氢是通过影响金-半界面态密度来影响 SBH 的。

(1) SBH 和金-半界面态密度的关系

Cowley 和 Sze^[7,8] 曾假设界面态为态密度为常数的连续态,从而导出了在 n 型半导体上制作的肖特基势垒的 SBH 的公式(略去镜像力引起的 SBH 的降低):

$$\phi_b = S(\phi_m - \chi_s) + (1 - S)(E_g - \phi_0), \quad (1)$$

这里 ϕ_m 为金属功函数, χ_s 和 E_g 分别为半导体的电子亲和能和禁带宽, ϕ_0 为电中性能级, S 为界面指数,其定义为

$$S = (1 + q^2 d D_i / \epsilon_j)^{-1}, \quad (2)$$

这里 d 和 ϵ_j 分别为金属与半导体之间界面层的厚度和电容率, D_i 为金属-半导体界面上界面态密度。(1)式可以改写如下:

$$\phi_b = S \Delta \phi_{sB} + (E_g - \phi_0), \quad (3)$$

这里

$$\Delta \phi_{sB} = ((\phi_m - \chi_s) - (E_g - \phi_0)), \quad (4)$$

$\Delta \phi_{sB}$ 的物理意义为: 肖特基极限下 (D_s 趋于零) 的 SBH (即 $\phi_m - \chi_s$) 与巴丁极限下 (D_s 趋于无穷大) 的 SBH (即 $E_g - \phi_0$) 两者之间的差值。

(2) 为什么氢会影响 SBH?

鉴于过去大量的关于体硅中氢与缺陷的相互作用的研究^[9-11], 我们假设氢对金-半界面态也有类似作用。具体来说, 假设氢对界面态有两种作用, 第一种作用是氢可以不同程度钝化界面态, 第二种作用是可能产生与氢有关的界面态。总之, 氢的存在可影响 D_s , 再根据(2)式, 也就影响 S , 另外氢还可以影响 ϕ_0 。假设在费密能级附近界面态为态密度为常数的连续态, 不随能量而变化, 但是氢可以改变态密度的常数值, 由(3)与(4)式可以导出,

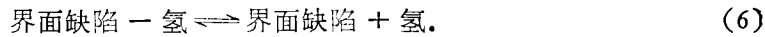
$$\phi_b^H - \phi_b = (S^H - S) \Delta \phi_{sB} - (1 - S^H)(\phi_0^H - \phi_0), \quad (5)$$

这里 ϕ_b^H , S^H 和 ϕ_0^H 分别与 ϕ_b , S 和 ϕ_0 代表同一物理量, 只不过前面三个右上角有 H 的量是特指含氢的肖特基势垒中的物理量, 而后面三个是指对比管中的物理量。对于

砷化镓, $E_g = 1.42\text{eV}$, $\chi_s = 4.07\text{eV}$, 而 $\phi_0 = 0.53 \pm 0.33\text{eV}$; 而对硅, $E_g = 1.12\text{eV}$, $\chi_s = 4.05\text{eV}$, $\phi_0 = 0.30 \pm 0.36\text{eV}$. 另外, 钛和金的 ϕ_m 分别为 4.33eV 和 5.1eV , 这样, 对 Ti/n-GaAs, 由(4)式求得 $\Delta\phi_{sb} = -0.63 \pm 0.33\text{eV}$, 而对 Au/n-Si, $\Delta\phi_{sb} = 0.23 \pm 0.36\text{eV}$. 如果氢仅有第一种作用, 而且对所有界面态的钝化程度是相同的, 根据(2)式, S^H 大于 S , 即 $1-S^H$ 一定为正, 而 $\phi_b^H = \phi_0$, 对于 Ti/n-GaAs 来说, 根据(5)式, ϕ_b^H 将比 ϕ_b 小, 这与实验结果一致; 而对 Au/n-Si, $\phi_b^H - \phi_b$ 的符号与 $\Delta\phi_{sb}$ 相同, 由于 $\Delta\phi_{sb}$ 的误差较大, 其数值可能为正, 也可能为负, 如果为负, 与实验结果一致, 如果为正, 与实验结果相反. 在这种情况下为了解释 Au/n-Si 的实验结果, 要求 $\phi_b^H - \phi_b$ 为正, 即必须假定氢对钉扎费密能级的界面态的钝化程度比补偿这些态的界面态的钝化程度要小. 如果氢仅有第二种作用, S^H-S 为负或者为零, 至于(5)式第二项, 假设氢产生的界面态为费密能级以上(以下)的施主(受主)能级, ϕ_b^H 将大(小)于 ϕ_0 ; 而假设氢所产生的界面态为费密能级以下(以上)的施主(受主)能级, 那么 ϕ_b^H 将等于 ϕ_0 , 所以只要假设氢对界面态的作用是适当的, 那么氢降低 SBH 的实验事实就可以被解释.

(3) 为什么含氢的肖特基势垒有 ZBA/RBA 效应?

首先讨论强电场会促使砷化镓体内浅杂质-氢复合物的分解. 我们^[12]曾经指出靠近金属-砷化镓界面的强电场可以促进 Te-H 复合物的分解, 一个原因是因为 Te^+ 和 H^- 携带相反的电荷, 强电场作用在这两种离子上的力是沿着相反方向的, 促使复合物分解^[12]. 此后不久, 文献[13]的定量工作指出强电场能降低 Si-H 复合物的解离能, 与我们的工作一致. 我们认为在硅中的情况与砷化镓类似, 所以以下我们用“半导体”这个词泛指硅与砷化镓. 假设在金-半界面有一种或多种缺陷, 氢可以和它们中的一种或几种组成界面缺陷-氢复合物. 假设原来的缺陷是激活的, 引入相应的界面态, 但是缺陷-氢复合物是不激活的与之对应的界面态消失, 则缺陷-氢复合物的形成与氢的第一种作用即钝化作用相对应. 假设原来的缺陷是不激活的, 但是缺陷-氢复合物是激活的, 那么与之对应的缺陷-氢复合物的形成对应于氢的第二种作用, 即产生新缺陷的作用. 我们假设在金-半界面处有如下可逆反应:



与强电场可降低浅杂质-氢复合物解离能相类似, 假设金-半界面处电场也可以降低界面处一种或几种界面缺陷-氢复合物的解离能, 从而促使反应式(6)向右进行, 这样界面电场的强度会影响界面态密度, 于是也就会影响 SBH. 如果不考虑会引起较大电流的正偏、零偏和击穿电压分别为肖特基势垒二极管上可以被施加的最小和最大电压, 前者对应界面处最低的电场, 而后者对应界面处最强的电场. 我们实验中的 RBA 的偏压通常是非常接近肖特基势垒二极管的击穿电压的, 因此, 相应的界面上电场接近于击穿情况的界面电场, 于是界面缺陷密度在反偏退火之后达到最高, 而在零偏退火之后达到最低, 这样就不难理解含氢的肖特基势垒在 ZBA 与 RBA 后, 其 SBH 为什么分别取最小与最大的值. 另外, 在我们的实验条件下, 随着退火温度的升高, $\phi_{br}(T)$ 也升高, 这可以定性地解释为退火温度的升高可以促使界面缺陷-氢复合物的分解, 这与金-半界面电场所起的作用相类似, 从而影响了 SBH.

五、结 论

氢的存在可以使 Au/n-Si 的 SBH 降低 0.13eV, 与 ZBA, RBA 对含氢的 Au/n-Si 的 SBH 有控制作用。同时我们还发现, RBA 后的 SBH (即 ϕ_{bR}) 的大小与退火温度有关, 如果在固定退火时间的实验条件下, 退火温度越高, ϕ_{bR} 越大。130°C 退火下, ZBA 与 RBA 对 SBH 的控制范围约为 0.07eV。我们的实验结果为氢是引起肖特基势垒变化和 ZBA/RBA 效应的根本原因这一结论提供了新的实验证据。我们建议了一个物理模型, 即金-半界面处的氢可以影响界面态密度, 而电场强度和退火温度可以影响这种作用。该模型可以解释我们所观察到的实验事实。我们希望这些研究有助于搞清著名的金属-半导体界面态起源问题。

- [1] J. I. Pankove, M. A. Lamper, M. L. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **32**(1978), 439.
- [2] A. Chantre, A. F. J. Levi, R. T. Tung, W. C. Dautremout-Smith and M. Anziowar, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 4415.
- [3] A. Paccagnella, A. Callegari, E. Latta, A. Callegari, E. Latta and M. Gasser, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 259.
- [4] Y. Q. Jia, G. G. Qin, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 641.
- [5] S. X. Jin, L. P. Wang, M. H. Yuan, J. J. Chen, G. G. Qin, M. H. Yuan, J. J. Chen and G. G. Qin, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 536.
- [6] G. G. Qin, M. H. Yuan, S. X. Jin, X. S. Chen and L. P. Wang, *Materials Science Forum*, **83-87**(1992), 587.
- [7] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981), chap. 5.
- [8] A. M. Cowley and S. M. Sze, *J. Appl. Phys.*, **36**(1965), 3212.
- [9] G. G. Qin, Y. C. Du, J. Wu and X. C. Yao, *Materials Science Forum*, **10-12**(1986), 563.
- [10] S. J. Pearton, J. W. Corbett, T. S. Shi, *Appl. Phys.*, **A43**(1987), 153.
- [11] N. M. Johnson, C. Doland, F. Ponce, J. Walker and G. Anderson, *Physica*, **B170**(1991), 3.
- [12] M. H. Yuan, L. P. Wang, S. X. Jin, J. J. Chen and G. G. Qin, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 925.
- [13] H. Y. Cho, S. K. Min, K. J. Chang and C. Lee, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 13779.

CONTROLLING Au/n-Si SCHOTTKY BARRIER CONTAINING HYDROGEN BY ZERO BIAS ANNEALING AND REVERSE BIAS ANNEALING

YUAN MIN-HUA QIAO YONG-PING SONG HAI-ZHI JIN SI-XIAN

Department of Physics, Peking University, Beijing 100871

QIN GUO-GANG

International Center for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang 110015,

Department of Physics, Peking University, Beijing 100871

(Received 16 June 1993)

ABSTRACT

Metal Au was deposited onto $\langle 111 \rangle$ oriented phosphorous doped n-type epitaxial silicon wafers, with or without plasma hydrogen treatment, to form Au/n-Si Schottky barrier (SB). The experimental results indicate: hydrogen decreases the Schottky barrier height (SBH) of Au/n-Si by 0.13eV; the SBH of Schottky barrier containing hydrogen (SB(H)) can be controlled by zero bias annealing (ZBA) and reverse bias annealing (RBA), i.e. ZBA decreases and RBA increases the SBH of SB(H); and the controlling of SBH is reversible in at least three ZBA/RBA cycles. The increased SBH value of SB(H) after RBA is related not only to the reverse bias used in annealing but also to the annealing temperature.

PACC: 7330; 7340; 6848