

硅化钯-P型硅肖特基势垒二极管 的界面分析与电特性

谢伯兴 林猷慎 徐晓华 张景韶

(昆明物理研究所)

范滇元

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

摘要——对硅化钯-P型硅肖特基势垒二极管(SBD)的界面性质作了AES谱和EBIC像分析,估算了Pd₂Si₃层厚度和肖特基结的结深。在室温下由示波器响应脉冲波形估算SBD对1.06μm激光的响应时间小于1ns。从深能级瞬态电容谱仪得到的DLTS谱峰计算出样品表面空间电荷区中深能级的能级位置 $E_T - E_V = 0.33\text{eV}$,俘获截面 $\sigma_p(248\text{K}) = 4.4 \times 10^{-18}\text{cm}^2$,深能级的平均杂质浓度 $N_T = 0.085(N_A - N_D)$ 。讨论了激光响应脉冲波形后沿变缓现象。

一、前 言

硅化钯-P型硅肖特基势垒二极管(SBD)是近红外光敏元件,它易于多元集成、无少子累积效应、响应速度快、可在室温下工作,近年来发展较快。本文对SBD的界面和激光响应作了测量。

清洁硅表面淀积钯膜,再经200°C以上热处理即形成硅钯化物。其中最稳定和最主要的是Pd₂Si₃,这一层界面性质决定着SBD的电学性质。我们采用13Ω·cm($N_A = 10^{15}\text{cm}^{-3}$)无位错P型Si(100)抛光晶片,经过氧化、多次光刻、扩散、蒸钯等12道工序制成单元或多元SBD器件,对其进行了下列测量。

二、俄歇谱(AES)分析

供AES分析的样品的钯窗口($\phi = 1\text{mm}$)上不蒸铝,使用PHI550 ESCA/SAM型AES分析仪。测试条件为:束压 $E_p = 3\text{kV}$,束流 $I_p = 1.2\mu\text{A}$,离子枪电压 $I_V = 1\text{kV}$,离子枪束流

本文1987年2月16日收到。修改稿1987年8月17日收到。

$I_I = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。图 1 是界面区的 AES 微分能谱 $\frac{dN}{dE} - E$ 曲线。从俄歇峰的能量位置可看出自表面到一定距离内有 O、O、S、Si、Pd 等元素的峰位。其中前 3 个峰是表面污染造成的,说明样品表面虽经化学清洗,仍不能消除污染。

表 1 是表面用溅射离子枪定点逐层剥离测得各元素的原子百分比 $A \cdot C\%$ 。表中 C 为周期数,每一周期相当于 1.6 nm ,从第 3 周期开始剥离,溅射剥离速度为 $4.0 \text{ nm}/\text{min}$ (约 $2.5C$)。

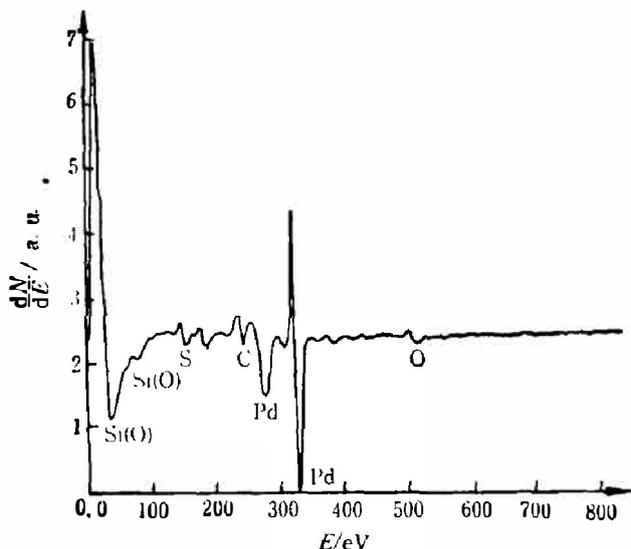


图 1 样品的 AES 峰

Fig. 1 AES spectrum peak of SBD sample.

图 2 是溅射时间 t 与原子百分比 $A \cdot C\%$ 的关系曲线。逐层剥离的结果可大致分成 4 个区域: (1) 最表层的是多余的钯层,其厚度不大于 2.0 nm (约 $1 \sim 2C$),有时也会有些扩散硅,以氧化硅的形态存在; (2) 钯层下是 Pd_xSi_y 区, x 由大至小(富钯) y 由小至大(富硅),表现为图 2 中曲线 Pd 的下降和曲线 Si 的上升; (3) 在上述两层间夹有 Si_mO_n 薄层, $m < n$,其厚度约 $1.0 \sim 2.0 \text{ nm}$; (4) 最下层是硅基底。

我们由表 1 的剥离周期数和图 2 的溅射时间估算硅钯合金层 Pd_xSi_y 的厚度。若在纵深方向上,将原子百分比 $\frac{\text{Pd}}{\text{Si}} < 0.1$ 作

为不存在 Pd_xSi_y ,那末,近似地估计这层厚度为 16.0 nm (约为 $10C$)。从表 1 的 $4C$ 周期上可看出中间的硅化钯具有近似 Pd_2Si 的结构比。图 1 中的两个钯峰 Pd(279 eV)和 Pd(326 eV)都不同于纯钯峰(330 eV),我们认为 Pd(279 eV)是由于碳污染引起的钯反常峰, Pd(326 eV)是由于钯与硅发生了微弱的化学反应,生成硅化钯后的电子态 Pd($4d$)和 Si($3p$)有某种交叠,使 AES 峰稍有偏移。而 $70 \sim 100 \text{ eV}$ 的峰均为硅峰,由于含有 O,故对纯硅峰(92 eV)略有偏移。从表 1 还可看出常规化学清洗使得 O、O 污染较深。测量表明:蒸钯后热处理的温度愈高, Pd 和 Si 的互扩散愈深。

表 2 是以相同条件电子束蒸发钯,再经不同温度的氮气热处理并化学腐蚀多余钯后,用离子溅射剥离测试各原子百分比的结果。从表 2 可看出:随热处理温度升高,表层钯减少,硅增多,钯扩散深度增加, Pd_xSi_y 层厚度增加,与 Pd_2Si 结构相比,偏离加大,结性质变差,尤

表 1 表面逐层溅射剥离时各元素的原子百分比

Table 1 Atomic percentage of various elements on sputtered-exfoliated layers.

元素	C												
	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	15	20	30
C	44.7	45.3	42.1	23.3	14.7	10.6	8.1	6.6	4.2	3.3	2.7	1.4	1.5
O	4.6	4.0	6.2	8.5	5.0	2.2	1.3	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8
Si	8.0	7.5	8.5	24.7	54.4	68.9	75.8	80.1	86.5	90.6	93.3	93.3	97.2
Pd	42.7	43.3	43.2	43.4	26.0	18.2	14.8	12.3	8.4	5.3	3.3	1.5	0.6

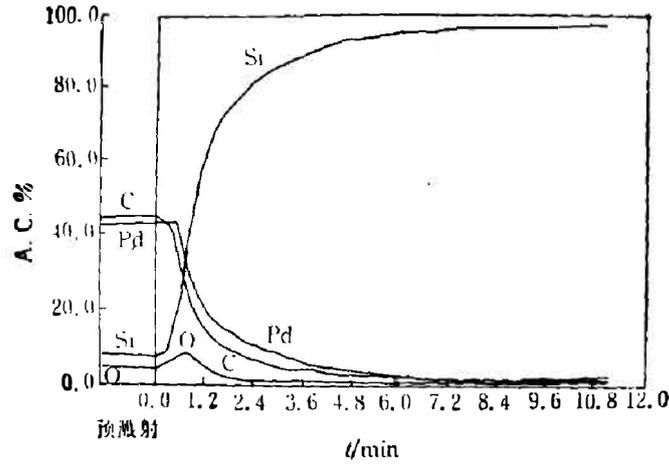


图2 溅射时间 t 与原子百分比 A.C.% 的关系曲线

Fig. 2 Variation of atomic percentage with sputtering time.

表2 不同热处理温度时各元素的原子百分比

Table 2 Atomic percentage of various elements at different temperature treatment.

	$T(^{\circ}\text{C})$	C															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	27	28	
O	400	43.4	43.8	22.4	13.3	8.9	6.5	4.7	3.3		2.1	1.8	1.4	0.9		0.7	
	500	37.4		33.9	28.7	22.5	17.1	12.7	9.5	7.0	5.8	3.6	1.8	1.1	0.7		
	600	30.6		17.6	15.5	12.5	9.2	7.6	6.5	6.1		4.5	3.3	2.3	1.5		
	700	24.5	23.9		14.0	9.1	7.2	6.7	5.9		4.9		2.6	1.6	1.1		
O	400	3.4	2.5	6.9	4.1	1.2	0.8	0.8	0.8		0.7	0.9	0.7	0.9		0.5	
	500	15.4		11.0	8.9	8.7	8.4	7.6	5.7	4.6	3.3	1.9	1.1	0.7	0.7		
	600	33.5		33.2	28.8	17.1	9.8	6.3	4.5	3.5	3.0	2.2	2.0	1.1	0.8		
	700	38.5	38.0	35.4	18.0	6.0	3.9	2.9	2.4		2.0		1.1	0.7	0.7		
Si	400	7.3	7.9	7.9	55.2	72.6	79.2	84.5	88.8		93.3	95.1	96.5	97.7		98.4	
	500	10.4		11.3	19.3	31.4	46.0	58.9	69.6	77.1	81.7	88.7	94.0	97.1	98.0		
	600	23.3		26.5	37.0	54.9	68.9	76.1	80.1	82.3	84.3	87.0	89.7	93.0	95.4		
	700	25.3	26.1	32.3	50.7	73.0	78.9	81.1	83.1		85.8		91.9	95.1	97.0		
Pa	400	45.9	45.8	62.8	27.3	17.2	13.4	10.0	7.1		3.9	2.3	1.4	0.5		0.3	
	500	36.8		43.8	43.1	37.4	28.6	20.8	15.2	11.3	9.1	5.8	3.0	1.1	0.7		
	600	12.7		22.7	18.7	15.6	12.1	10.1	9.0	8.0	7.4	6.3	5.0	3.6	2.3		
	700	11.7	12.0	16.7	13.3	11.8	10.0	9.4	8.6		7.3		4.3	2.6	1.3		

以 600°C 时的变化较显著, 实际的光电响应时间特性变差。表明合适的热处理温度不宜大于 500°C。

三、电子束感生电流 (EBIC) 像的分析

将 SBD 正极接地, 负极(硅基底)接扫描电镜(S-250, MK-2 型)吸收电流放大器。当电镜的高能电子束入射到样品上肖特基势垒区域时, 就出现感生电流, 然后由吸收电流放大

器放大并控制显像管栅极,在屏幕上显示出与感生电流强度相对应的衬度图像,这样可以非破坏性地观察分析样品的肖特基结区。实验时,将信号放大旋钮定到最大,衬度定到最小,入射束流 $I_E=3 \times 10^{-12}A$,改变入射束压 E_p 。根据 EBIC 像原理:当电子束射到肖特基结位置时产生的感生电流最大,射在结附近的载流子扩散长度内时 EBIC 电流呈指数减小,射在扩散长度以外时 EBIC 电流趋于零,由此可以测量平面肖特基结的结深。只要将 E_p 逐渐由低调高,当显示屏上刚开始出现 EBIC 像时,说明入射电子束的完全散射深度已恰好到结的位置,算出该 E_p 值的完全散射深度 x_d ,即近似地等于结深。我们用 Kanaya 的近似公式^[1]进行计算:

$$x_d = \frac{R}{1+r}, \quad (1)$$

式中 $r=0.187Z^{2/3}$, $R = \frac{2.76 \times 10^{-11} \cdot A \cdot V^{5/3}}{\rho Z^{8/9}}$ (R 是入射电子在物体中的最大深度, ρ 为比重, Z 为原子序数, A 为原子量, V 为加速电压)。然后根据表 1 的 $A \cdot C\%$ 值算出 Pd_xSi_y 层的平均折合比重 $\bar{\rho}=3.8$, 平均折合原子量 $\bar{A}=38.5$ 和原子序数 $\bar{Z}=17.8$, 代入式(1)得 $x_d=12.9nm$ 。该计算值与 AES 溅射剥离实测的 Pd_xSi_y 层厚度 $16.0nm$ 基本接近。

图 3 即 $E_p=1.2kV$ 、EBIC 电流 $=4 \times 10^{-11}A$ 时刚开始出现的 EBIC 像,图 4 是 $E_p=2kV$ 时的 EBIC 像,图 5 是 $E_p=19kV$ 时的 EBIC 像。这些照片都显示了结区存在的电活

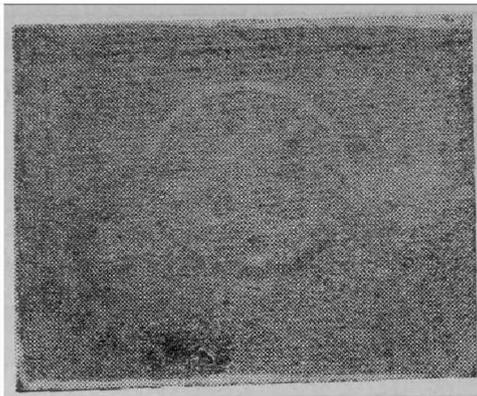


图 3 $E_p=1.2kV$ 、 $I_E=4 \times 10^{-11}A$
时经 Y 调制的 EBIC 像
Fig. 3 EBIC image (Y-Modulated) for
 $E_p=1.2kV$, $I_E=4 \times 10^{-11}A$.

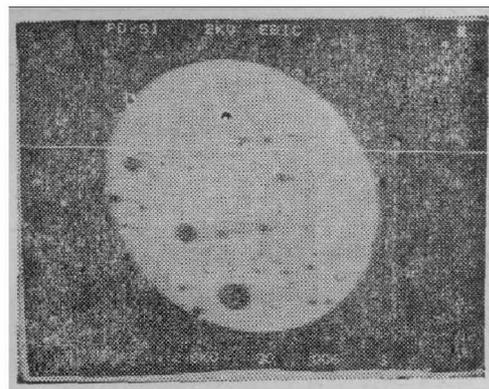


图 4 $E_p=2kV$ 时的 EBIC 像
Fig. 4 EBIC image for $E_p=2kV$.

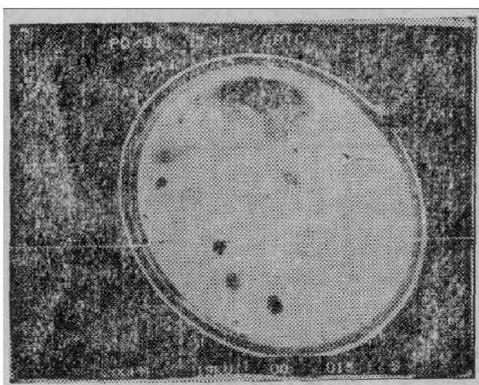


图 5 $E_p=19kV$ 的 EBIC 像
Fig. 5 EBIC image for $E_p=19kV$.

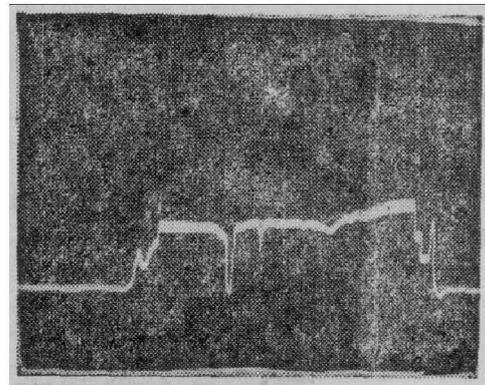


图 6 $E_p=19kV$ 时结区的 EBIC 信号电平曲线
Fig. 6 EBIC signal level curve in
junction area for $E_p=19kV$.

性缺陷(黑斑点)。图5上部云雾状黑斑说明结不平整,不在同一平面。图6是结区的EBIC信号电平曲线,结区内的电平曲线尖峰和不平直也说明了电活性缺陷的分布情况和结的质量有待改进,这从EBIC像也得到证实。

四、肖特基势垒高度的测量

单位面积势垒电容 C_0 与外加偏压 V_0 的理论关系式^[2]为

$$\frac{1}{C_0^2} = \pm \frac{\delta\pi}{N \cdot q \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_0} [(V_s)_0 + V_0], \quad (2)$$

式中 N 为掺杂浓度, q 为电子电荷, ϵ_s 为半导体的介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, 电压根据所加偏压取相反的正负号。当零偏压时, 截距 $(V_s)_0$ 即为肖特基势垒高度。本实验取 P 型硅的 $N_A = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon_s = 11.6$, $\epsilon_0 = 8.86 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$, $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, 肖特基结面积 $S = \frac{\pi}{4} (0.1)^2 \text{ cm}^2$, 代入式(2)得总的结电容 $\frac{1}{C^2} = 0.9 \times 10^{-3} \text{ PF}^{-2}$ 。该值与我们由测结电容实验得出的图7完全符合。由图7得到电压轴截距 $(V_s)_0 = -0.36 \text{ V}$, 因此样品的肖特基势垒高度为 -0.36 eV 。SBD 响应截止波长由势垒高度决定, 而 $(V_s)_0$ 又取决于界面形成何种钯硅化物, $(V_s)_0 = -0.36 \text{ eV}$ 的值也说明界面有 Pd_2Si 物形成。

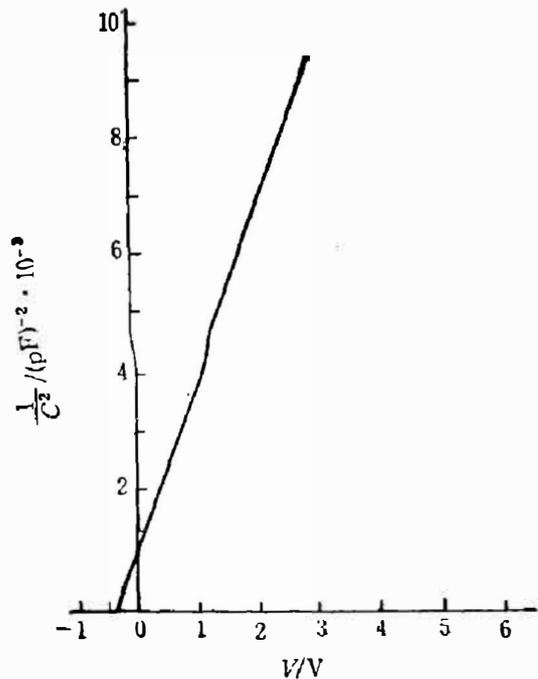


图7 SBD 电容与电压的关系

Fig. 7 SBD capacitance-voltage curve.

五、对 $1.06 \mu\text{m}$ 激光的响应时间

SBD 的外接电路如图8。室温下用 $1.06 \mu\text{m}$ 激光照射 SBD 接收器(看作为电流源), 电

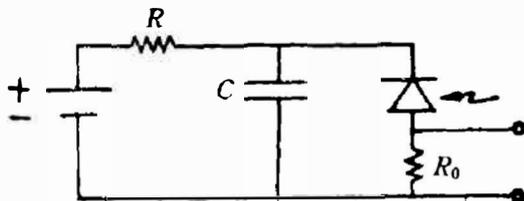


图8 SBD 光接收外接电路

R : 限流电阻, C : 低电感贮能电容,
 R_0 : 负载电阻(50Ω)

Fig. 8 Out hook-up circuit of SBD photo receiver.

R : current limit resistance,
 R_0 : load resistance(50Ω),

C : energy storage capacitance of low inductance

容 C 维持正电压同时对快变信号短路, 于是在负载电阻 R_0 上取得与激光脉冲强度成正比的信号输出。SBD 外加反向偏压为 $1 \sim 3 \text{ V}$ 、采用主被动锁模钕玻璃激光器, 锁模脉冲间隔时间约 10 ns 。先用条纹相机测得激光脉宽为 0.1 ns , 然后用 SBD 样品测其响应波形, 所得结果如图9。图的中央部份每小方格为 $20 \text{ mV} \times 2 \text{ ns}$, 扫速为 2 ns , 波形底宽约 2 ns (半宽 1 ns)。从波形上可判断, 室温下本样品对 $1.06 \mu\text{m}$ 激光的响应时间小于 1 ns 。由于示波器带宽为 1 ns , 所以还不能精确到小于 1 ns 。将我们的 SBD 器件与日本 R1193 u-01 强流管(灵敏度 $15 \mu\text{A}/\text{流}$

明,响应时间 0.3ns)作了性能比较,参数基本接近。由于SBD器件的结比较浅,工作只限于表面,故对快响应十分有利。如果能消除响应脉冲后沿的滞后尾,那末响应时间还能进一步缩短。

六、用深能级瞬态谱(DLTS)检测器件杂质

我们用国产NJ·M·DLTS深能级瞬态谱仪,对肖特基势垒的空间电荷区是否存在多子陷阱杂质深能级作了测量。样品外加反向偏压 1.29V,脉冲周期 $t_p=20\text{ms}$,温度扫描自 77K 至室温。测得瞬态信号 ΔC_{12} 与绝对温度 T 的关系如图 10,在 $T=248\text{K}$ 附近有一个对应于深能级的谱峰,其位置可通过测量两个不同窗率的谱峰温度算出。我们算得的深能级位置在价带顶 $E_T-E_V=0.33\text{eV}$ 处。又通过改变反向阶跃偏压求出深能级的平均杂质浓度 $N_T=0.085(N_A-N_D)$ 。其中 N_A-N_D 近似为 P 型 Si 的本底掺杂浓度 $1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。深能级对空穴的俘获截面可以从能级位置和某个温度下空穴的发射几率算得,由此得到 248K 时深能级对空穴的俘获截面 $\sigma_p(248\text{K})=4.4\times 10^{-18}\text{cm}^2$ 。我们认为该深能级对空穴的俘获和释放使响应时间延迟,造成 SBD 对 $1.06\mu\text{m}$ 激光响应波形的下降并出现一个次峰尾。结合前面的 AES 分析,可认为这是一个杂质深能级,其位置很接近钇在硅中的受主能级(0.34eV)。因此,可以认为 AES 谱中反常钇峰(279eV)的钇原子未能与硅化合而进入了空间电荷区,形成高浓度受主深能级。

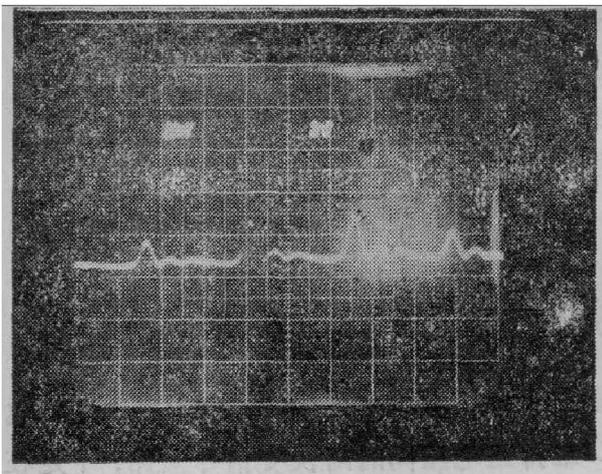


图 9 SBD 对 $1.06\mu\text{m}$ 激光的响应波形

Fig. 9 SBD response waveform to $1.06\mu\text{m}$ laser.

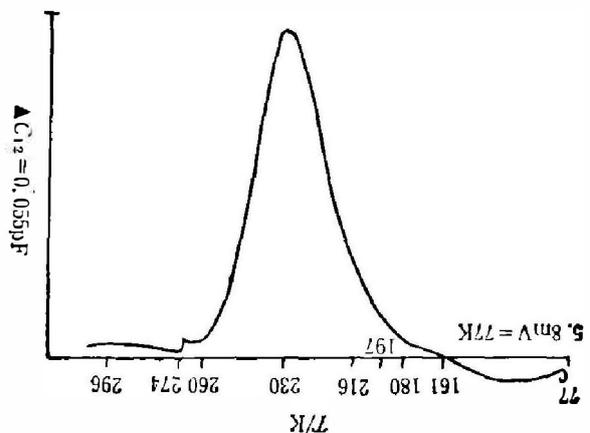


图 10 样品的 DLTS 谱

Fig. 10 DLTS spectrum of SBD sample.

最后须说明,在 SBD 对激光响应的测量中,我们多次改进电路和 SBD 结构,但均未能消除响应脉冲的滞后尾巴,这是有待深入探讨的。如能消除滞后尾巴,可望进一步发挥 SBD 的快响应(可达 0.1ns)特点。

致谢——原本所六室部份同志和研究生唐晓惠参加了本工作,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 副岛启义,电子线マイクロアナライザの空间分解能に関する研究,1979, P. 18.
- [2] 黄昆、谢希德,半导体物理学,科学出版社,1958, P. 296~297.

INTERFACE ANALYSIS AND ELECTRIC CHARACTERISTICS OF PALLADIUM SILICIDE-P-TYPE SILICON SCHOTTKY BARRIER DIODE

XIE BAIXING, LIN YOUSHEN,
XU XIAOHUA, ZHANG JINGSHAO
(*Kunming Institute of Physics*)

FAN DIANYUAN
(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The interface property of palladium silicide-silicon (P-type) Schottky Barrier Diode (SBD) has been studied by AES spectrum and EBIC image. The thickness of Pd_xSi_y layer and the deepness of schottky "junction" are estimated. At room temperature, the response time (<1ns) of SBD to 1.06 μm laser is roughly read out from an oscillograph. By using DLTS, the position of the deep level in SBD surface space charge region $E_T - E_V = 0.33$ eV, the capture cross section σ_p (248 K) = 4.4×10^{-18} cm² and the average impurity concentration of deep level $N_T = 0.085 (N_A - N_D)$ are made out. A "lagging edge" of the pulsed response to laser resulting from the deep level is discussed.