

УДК 621.315.5

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz

Влияние высокой температуры на свойства полупрозрачных слоев золота

В. С. Рудневский

Представлены результаты исследования воздействия высокой температуры на свойства полупрозрачных слоев золота, используемых при изготовлении фотодиодов Шоттки. Показано влияние высокой температуры на удельное сопротивление и оптическое пропускание Au-пленок толщиной $8\div 21$ нм. Также показано изменение структуры Au-пленки толщиной 10 нм при воздействии высокой температуры. На основании представленных данных делается вывод, что температура 300°C является предельной температурой для фотодиодов Шоттки с золотым барьерным контактом, при превышении которой резко возрастает необратимая деградация фотодиодов.

Ключевые слова: фотодиод Шоттки, удельное сопротивление, оптическое пропускание, барьерный контакт, фосфид галлия, Au-пленка.

Введение

При изготовлении ультрафиолетовых фотодиодов Шоттки (ФДШ), в частности, на основе фосфида галлия (GaP) [2–4, 6–8], на поверхность полупроводника в качестве барьерного контакта наносится тонкая пленка золота [1–8]. Использование этого металла в качестве барьерного контакта является предпочтительным, поскольку золото образует высокий потенциальный барьер с полупроводником, оно химически устойчиво, на воздухе не окисляется, а процесс получения полупрозрачных Au-слоев путем термического испарения в вакууме удобен и технологичен.

Однако поведение такой пленки при воздействии высокой температуры окружающей среды существенно влияет на основные характеристики фотодиодов Шоттки и ограничивает возможности их применения. С целью выяснения поведения тонких слоев золота, используемых в качестве барьерного контакта в ФДШ, и оптимизации их толщины, были проведены исследования воздействия высоких температур на удельное поверхностное сопротивление (т.н. сопротивление квадрата

площади пленки, размерность Ом/квadrat или Ом/□) и оптическое пропускание Au-пленок толщиной $8\div 21$ нм, а также исследовано изменение структуры Au-пленки толщиной ~ 10 нм.

Удельное поверхностное сопротивление Au-пленок

Удельное поверхностное сопротивление полупрозрачного барьерного контакта определяет последовательное сопротивление ФДШ, поэтому были проведены исследования зависимости удельного сопротивления Au-пленок от температуры.

На полуизолирующие подложки GaP, GaAs и ситалла методом термовакуумного напыления наносились полупрозрачные пленки золота толщиной от 8 до 21 нм и площадью 5×5 мм², затем измерялось их удельное поверхностное сопротивление при различной температуре. Исследуемая Au-пленка нагревалась до соответствующей температуры, после чего проводился замер сопротивления этой пленки. Затем Au-пленка выдерживалась (отжигалась) при данной температуре в течение 1 часа и проводился второй замер сопротивления пленки. Разность между вторым и первым замерами представляет изменение удельного сопротивления Au-пленки за 1 ч отжига ($\Delta R_{уд}/t$). После этого Au-пленка нагревалась до следующей температуры и снова вычислялось изменение удельного сопротивления за 1 ч.

Характерные экспериментальные кривые для разных подложек и разных толщин золота

Рудневский Владимир Сергеевич, ведущий инженер-электроник, к.ф.-м.н.
АО «НПО «Орион».
Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.
Тел. (499) 374-82-51.
E-mail: rudnevskiy@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2016 г.

© Рудневский В. С., 2017

представлены на рис. 1. Как видно из представленных графиков, удельное сопротивление полупрозрачных Au-пленок различной толщины при температурах до 250 °С меняется слабо, при температурах 250–300 °С начинает заметно возрастать.

При температурах выше 300 °С начинается катастрофический рост удельного сопротивления полупрозрачных Au-пленок. Из экспериментальных данных видно, что температура 300 °С является предельной для Au-пленок толщиной 10–21 нм.

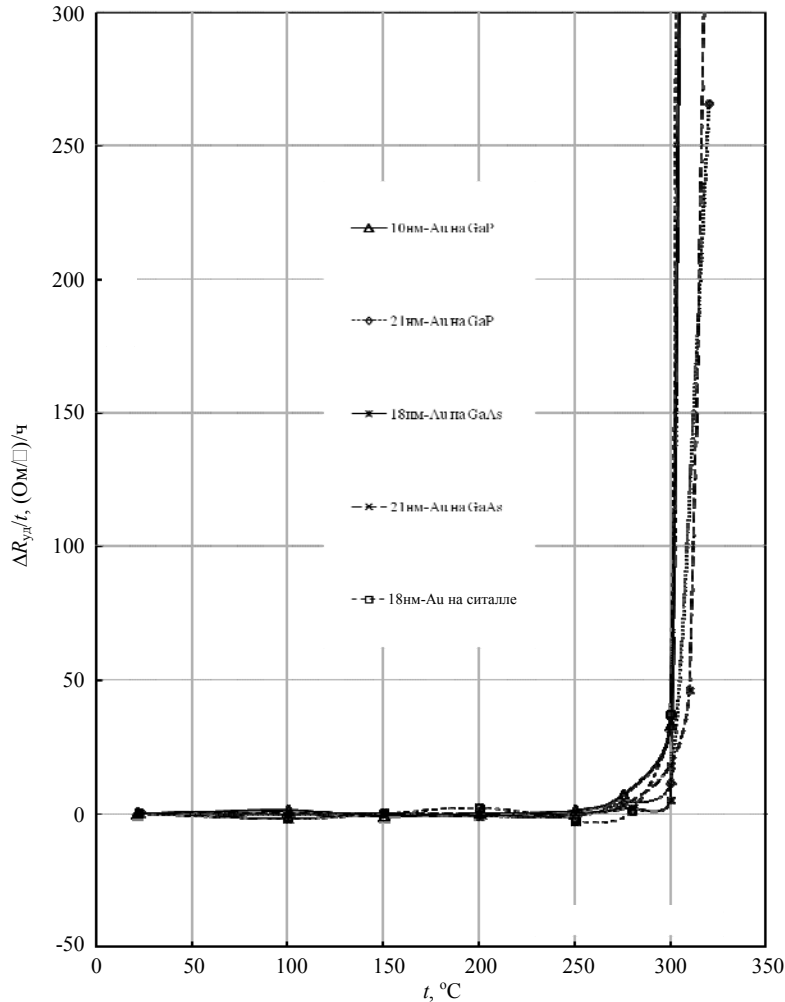


Рис. 1. Изменение удельного поверхностного сопротивления Au-пленок на разных подложках в зависимости от температуры отжига в течение 1 ч.

Следует ожидать, что температура 300 °С является предельной для всех фотодиодов Шоттки на всех типах полупроводников, у которых в качестве барьерного контакта используется полупрозрачный слой золота.

Au-пленка толщиной 10 нм на подложке из полуизолирующего GaP была подвергнута длительному отжигу сначала при 200 °С, затем при 250 °С. При 200 °С наблюдался выход удельного сопротивления на насыщение при времени воздействия 10–12 ч, а при $T = 250$ °С удельное сопротивление монотонно возрастало со скоростью ~ 1 Ом/□ в час и не выходило на насыщение в течении, по крайней мере, 28 ч. Такое поведение говорит о том, что при $T \sim 200$ °С приборы с Au-контактом толщиной ~ 10 нм могут устойчиво работать достаточно длительное время, в то время как при $T \sim 250$ °С длительность работы таких приборов будет определяться временем роста последова-

тельного сопротивления до некоторого критического значения, после которого прибор выйдет из строя.

Оптическое пропускание Au-пленок

Оптическое пропускание полупрозрачных Au-пленок характеризует спектральную чувствительность ФДШ, поэтому были проведены исследования зависимости пропускания золотых пленок толщиной 8, 10, 14, 18, 21 нм от температуры. Золото наносилось методом термовакуумного напыления на лейкосапфировые диски диаметром 16 мм и толщиной 0,5 мм. Процесс измерения оптического пропускания Au-пленок был разбит на три этапа. На первом этапе пропускание измерялось сразу после напыления золота на лейкосапфировые диски, температура которых в процессе напыления соответствовала 60 °С. На втором этапе эти Au-пленки подвергались отжигу при температуре 220–270 °С в течение 1 часа, после чего

измерялось их пропускание при комнатной температуре. На третьем этапе эти же Au-пленки подвергались отжигу при температуре 310÷340 °С в течение 1 часа, после чего снова измерялось их пропускание при комнатной температуре. Одна партия Au-пленок отжигалась в условиях вакуума, а вторая партия отжигалась в атмосфере воздуха. Оптическое пропускание пленок золота, отожжённых как в вакууме, так и в атмосфере воздуха, практически не отличалось друг от друга.

На рис. 2 представлены характерные спектральные кривые оптического пропускания Au-пленок разных толщин η как после напыления (60 °С), так и после высокотемпературного отжига (220÷340 °С) в интервале длин волн излучения

200÷500 нм. Эти данные показывают, что высокотемпературный отжиг полупрозрачных пленок золота приводит к увеличению их оптического пропускания в диапазоне длин волн 200÷500 нм. Наилучшим пропусканием обладают золотые пленки толщиной ~10 нм, подверженные отжигу при температуре свыше 250 °С. Но, при температуре ближе к 300 °С наблюдается, как уже было показано выше, рост удельного сопротивления Au-пленок и деградация золотого барьерного контакта. Следовательно, для достижения большей чувствительности необходимо в фотодиодах Шоттки золотой барьерный контакт толщиной ~10 нм подвергать высокотемпературному отжигу при 200÷250 °С в течение 1 часа.

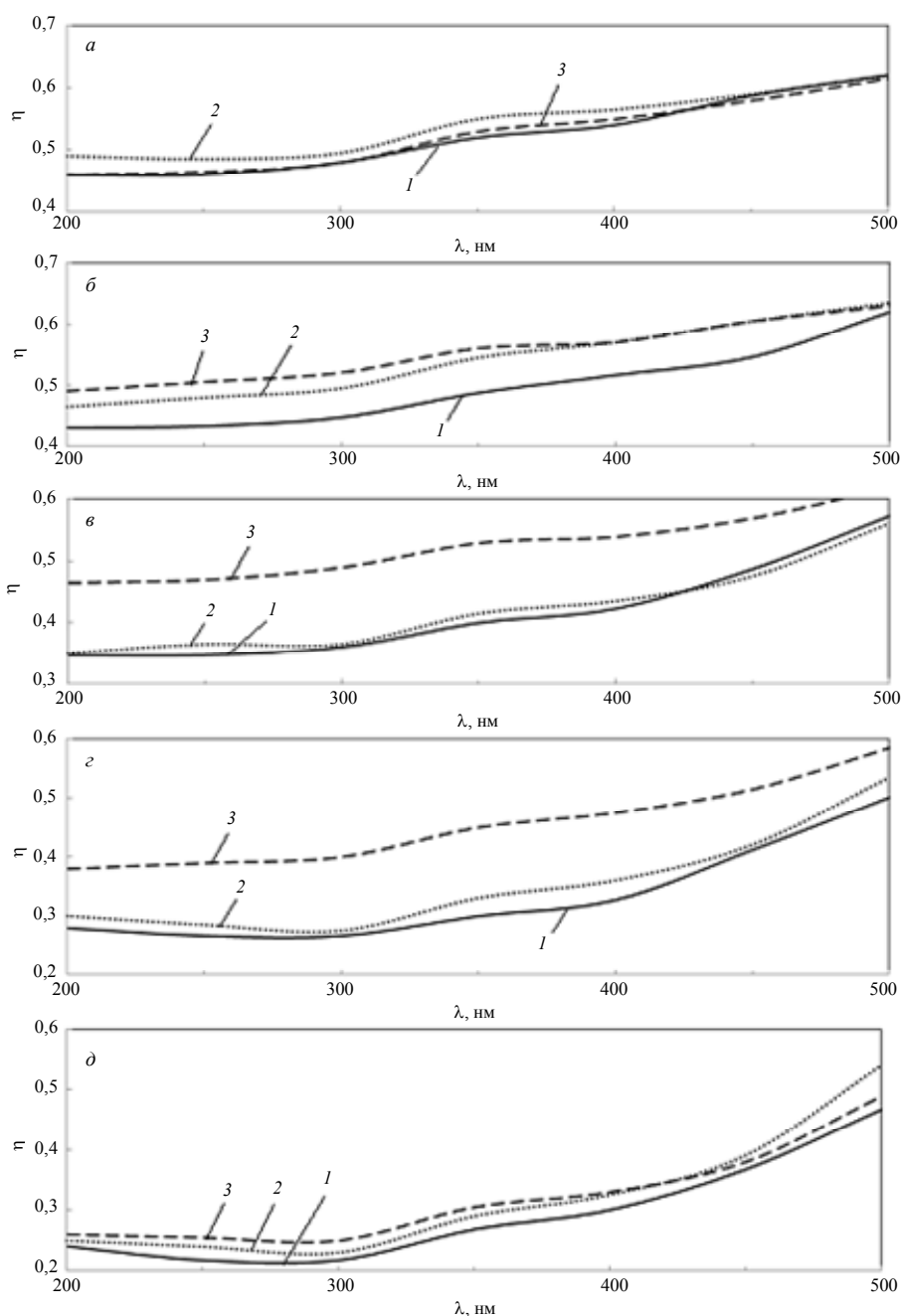


Рис. 2. Оптическое пропускание Au-пленок разной толщины η при разных температурах отжига. а – 8 нм: кривая 1 – 60 °С, 2 – отжиг 220 °С, 3 – 320 °С; б – 10 нм: 1 – 60 °С, 2 – отжиг 250 °С, 3 – 340 °С; в – 14 нм: 1 – 60 °С, 2 – отжиг 250 °С, 3 – 310 °С; г – 18 нм: 1 – 60 °С, 2 – отжиг 270 °С, 3 – 320 °С; д – 21 нм: 1 – 60 °С, 2 – отжиг 270 °С, 3 – 320 °С.

Влияние температуры на структуру Au-пленок

Для более глубокого понимания поведения тонких Au-пленок при воздействии температуры были проведены исследования золотой пленки толщиной 10 нм с помощью просвечивающего электронного микроскопа. На лейкосапфировые диски диаметром 16 мм и толщиной 0,5 мм методом термовакуумного напыления были нанесены

Au-пленки толщиной 10 нм. Температура лейкосапфировых дисков в процессе напыления соответствовала 60 °С. На рис. 3, а показана характерная структура Au-пленки толщиной 10 нм сразу после напыления на лейкосапфировый диск. Такая Au-пленка практически полностью покрывает поверхность сапфировой подложки (имеются только узкие трещины между зернами металла) и представляет собой поликристаллическую структуру с размерами отдельных зерен золота 20–40 нм.

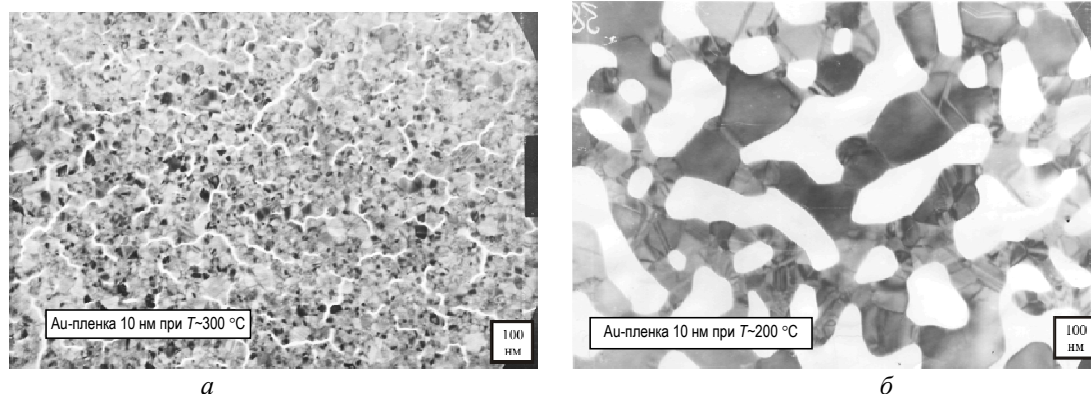


Рис. 3. Структура Au-пленки толщиной 10 нм (увеличение 100000): а – после напыления на лейкосапфировый диск; б – после отжига при температуре 200 °С/1 ч.

Подобная Au-пленка была подвергнута термическому отжигу при температуре 200 °С в течение 1 часа. Такая температура существенно изменяет структуру золотой пленки толщиной 10 нм по сравнению со структурой первоначально напыленной при $T = 60$ °С. Под действием температуры происходит слияние отдельных кристалликов пленки золота, приводящее к образованию «сетчатой» структуры пленки. В структуре золотой пленки образовались оптические окна размером $0,1 \div 0,5$ мкм, разделенные перемычками из золота, как показано на рис. 3, б. Площадь, занятая окнами составляет $\sim 42 \div 46$ % от общей площади. Последующий дополнительный отжиг такой пленки при

$T = 200$ °С в течение 1 часа (как в вакууме, так и в атмосфере) не привел к существенному изменению оптических окон в пленке. Они остались примерно такими же.

Другая партия Au-пленок толщиной 10 нм после отжига при $T = 200$ °С в течение 1 часа подверглась дополнительному отжигу при $T = 300$ °С в течение 1 ч (в вакууме и атмосфере). Такой отжиг привел к дальнейшему увеличению оптических окон (рис. 4, а) и образованию отдельных «островков» из кристаллов золота. Площадь разрывов в металле увеличилась до ~ 53 % от общей площади, занятой Au-пленкой.

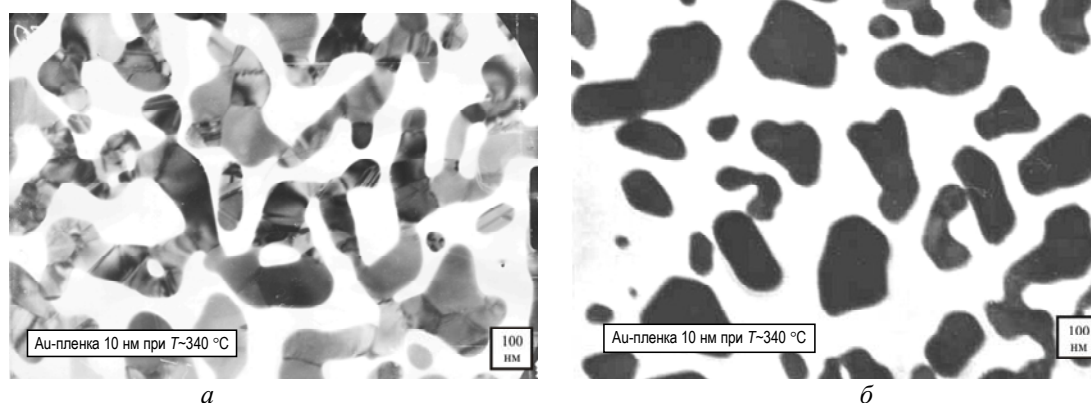


Рис. 4. Структура Au-пленки толщиной 10 нм (увеличение 100000): а – после отжига при температуре 200 °С/1 ч и 300 °С/1 ч; б – после отжига при температуре 200 °С/1 ч и 340 °С/1 ч.

Третья партия Au-пленок толщиной 10 нм после отжига при $T = 200$ °С в течение 1 часа подверглась дополнительному отжигу при $T = 340$ °С в течение 1 ч (в вакууме и атмосфере). Такой отжиг привел к дальнейшему увеличению оптических окон с последующим переходом Au-пленки из «сетчатой» структуры в ярко выраженную «островковую» рис. 4, б с образованием отдельных «островков» из кристаллов золота. Площадь разрывов в металле увеличилась до ~57 % от общей площади, занятой Au-пленкой.

В статье представлены более наглядные результаты системы Au-пленка на лейкосапфире, хотя аналогичные исследования на системе Au-пленка золота толщиной ~10 нм на полупроводнике GaAs показали похожие результаты.

Такое поведение тонких Au-пленок связано с тем, что наличие полей внутренних механических напряжений повышает свободную энергию системы металл-подложка (полупроводник) и делает ее термодинамически неравновесной. Стремление системы к минимальной свободной энергии проявляется в последующей пластической деформации, уменьшающей упругую энергию. Это может быть движение пленки металла относительно подложки (полупроводника), когда нарушается адгезионная связь между пленкой металла и подложкой (полупроводником). Пластическая деформация также может быть связана с образованием и перемещением дислокаций. Это и объясняет поведение тонкой Au-пленки в зависимости от температуры.

Заключение

Из проведенных исследований следует вывод, что полупроводниковые приборы (в основном, это фотодиоды Шоттки), в которых используется по-

лупрозрачная пленка золота на полупроводнике в качестве барьерного контакта (например, ФДШ на основе Au/n-GaP), имеют достаточно хорошую термостойкость при температурах до 250 °С, что определяется фактически не полупроводниковым материалом, а именно поведением тонкого золотого барьерного контакта на поверхности полупроводника. Деграция таких приборов при высокой температуре обусловлена, в первую очередь, миграцией зерен золота по поверхности полупроводника, приводящей к резкому росту удельного сопротивления тонкого слоя золота. Температура 300 °С является предельной для фотодиодов Шоттки с золотым барьерным контактом толщиной 8÷21 нм для полупроводников GaP и GaAs. Можно предположить, что температура 300 °С является также предельной для фотодиодов Шоттки и на других типах полупроводников при использовании золота в качестве барьерного контакта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Мир, 1984.
2. Анисимова И. Д., Викулин И. М., Заитов Ф. А., Курмашев Ш. Д. Полупроводниковые фотоприемники: Ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны спектра. – М.: Радио и связь, 1984.
3. Стафеев В. И., Анисимова И. Д. // ФТП. 1994. Т. 28. Вып. 3. С. 461.
4. Каталог № KPD 0001E05. Photodiodes (Hamamatsu) – Japan. 1996.
5. Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А., Калинина Е. В., Константинов О. В., Поссе Е. А. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 8. С. 968.
6. Рудневский В. С., Стафеев В. И. // Прикладная физика. 2009. № 3. С. 111.
7. Рудневский В. С. // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2. № 3. С. 281.
8. Варганова С., Кравченко Н. В., Патрин В. М., Тришеников М. А., Хакуашев П. Е., Чинарева И. В. // Прикладная физика. 2015. № 1. С. 80.

The influence of high temperature on the semitransparent golden layers

V. S. Rudnevsky

Orion R&P Association
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia
E-mail: rudnevsky@mail.ru

Received December 15, 2016

Consideration is given to the influence of high temperature on properties of the semitransparent golden layers. It is shown that the high temperature impacts on a specific resistance and an optical transmission of Au-films (thickness of $8\div 21$ nm). It is also shown that the modification of the Au-film structure (thickness 10 nm) arises from a high temperature. It is obtained that the temperature of 300 °C is the temperature limit for the Schottky photodiodes with a gold barrier contact. The photodiode degradation goes up sharply at a temperature over 300 °C.

Keywords: Schottky photodiode, specific resistance, optical transmission, barrier contact, gallium phosphide, Au-film.

REFERENCES

1. S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Moscow, Mir, 1984) [in Russian].
2. I. D. Anisimova, I. M. Vikulin, F. A. Zaitov, and Sh. D. Kurmashev, *Semiconductor Photodetectors: Ultra-Violet, Visible and Near Infrared Ranges*. (Radio Svyaz', Moscow, 1984) [in Russian].
3. V. I. Stafeev and I. D. Anisimova, *Semiconductors* **28**, 461 (1994).
4. *Catalog No. KPD 0001E05. Photodiodes* (Hamamatsu, Japan, 1996).
5. T. V. Blank, Yu. A. Goldberg, E. V. Kalinina, O. V. Konstantinov, and E. A. Posse, *Semiconductors* **37**, 968 (2003).
6. V. S. Rudnevsky and V. I. Stafeev, *Prikl. Fiz.*, No. 3, 111 (2009).
7. V. S. Rudnevsky, *Usp. Prikl. Fiz.* **2**, 281 (2014).
8. S. Varganova, N. V. Kravchenko, V. M. Patrino, M. A. Trishenkov, P. E. Hakuashev and I. V. Chinareva, *Prikl. Fiz.* No. 1, 80 (2015).