

## 低真空退火对 GaN MSM 紫外探测器伏安特性的影响

亢勇, 李雪, 肖继荣, 靳秀芳, 李向阳, 龚海梅, 方家熊

(中国科学院上海技术物理研究所 传感技术国家重点实验室, 上海 200083)

**摘要:** 利用金属有机化学气相沉积生长的非故意掺杂 GaN 单晶制备了金属-半导体-金属交叉指型肖特基紫外探测器。用肖特基势垒的热电子发射理论研究了低真空下不同热退火条件对器件伏安特性的影响。Au-GaN 肖特基势垒由退火前的 0.36 eV 升高到 400 °C 0.5 h 的 0.57 eV, 退火延长为 1 h 势垒反而开始下降。分析结果表明: 由工艺造成的填隙 Au 原子引入的缺陷是器件势垒偏低的主要原因, Au 填充 N 空位形成了施主型杂质是退火后势垒升高的主要原因。

**关键词:** GaN 金属-半导体-金属; 伏安特性; 退火; 肖特基势垒

**中图分类号:** TN364 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2276(2005)01-0015-04

## Low vacuum annealing impact on current-voltage characterization of GaN MSM UV detectors

KANG Yong, LI Xue, XIAO Ji-rong, JIN Xiu-fang, LI Xiang-yang, GONG Hai-mei, FANG

Jia-xiong

(State Key Laboratories of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** Metal-semiconductor-metal interdigital Schottky UV detectors are fabricated on unintentionally doped GaN single crystal grown by metalorganic chemical vapor deposition technique. The impact of low vacuum thermal annealing on the current-voltage characterization of devices has been studied based on thermionic emission theory. The barrier height of Au-GaN Schottky barrier changed from 0.36 eV (before annealing) to 0.57 eV (400 °C 0.5 h), but it reduced after the annealing time extended to an hour. Analysis results show that the defects caused by sputtering interstitial Au atoms make the barrier low. And the increasing of barrier is caused by N vacancies filled with Au atoms which act as donors after annealing.

**Key words:** GaN metal-semiconductor-metal; *I-V* characterization; Annealing; Schottky barrier

### 0 引言

Ⅲ族氮化物宽禁带半导体已是制备光电子器件以及高温、高功率、高频电子器件的重要材料。在光电

子器件方面人们对Ⅲ族氮化物的兴趣主要集中在蓝光发光器件上<sup>[1]</sup>, 近年来对紫外光电探测器的研究引起了越来越多的关注<sup>[2]</sup>。AlGaIn 材料体系非常适合于制备工作在 200~365 nm 波长范围的紫外光电探测

收稿日期: 2004-01-18; 修订日期: 2004-03-10

作者简介: 亢勇 (1978-), 男, 山东淄博人, 博士生, 主要从事 GaN 基紫外探测器的研究。

器,它们在航天、环境等各领域有着广泛的应用前景。

金属-半导体-金属(MSM)结构是一种较好的光电探测器结构。其制备工艺简单,仅需一层掺杂或非掺杂的单晶材料即可,还具有量子效率高、内部增益低、响应速度快等优点<sup>[3]</sup>。但目前 GaN 单晶上制备的 MSM 结构的器件存在内部增益大、势垒偏低、漏电流大的缺点。金属与 GaN 的肖特基接触普遍存在与理想特性偏差较大的问题,但就其原因仍未获得共识<sup>[4]</sup>。一般认为可能是金属与 GaN 之间存在界面层,或 GaN 表面缺陷导致电流传输不均匀,或多种电流传输机制同时起作用,亦或多种因素共同作用的结果。对肖特基势垒器件伏安特性仍需深入研究。

本文对不同退火条件下 MSM 探测器的伏安( $I-V$ )特性进行了研究。利用热电子发射理论计算了不同条件下的肖特基势垒高度,并对势垒高度随退火条件的改变机理进行了分析。

## 1 实验

制备 MSM 紫外探测器所用的非故意掺杂 GaN 单晶薄膜采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)的方法生长,衬底为 2" (0001) 方向的蓝宝石( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),缓冲层为 25 nm 的 GaN,外延层厚度为 2  $\mu\text{m}$ 。晶片经有机溶剂清洗后,采用标准的光刻工艺来定义交叉指型的 MSM 探测器结构。指电极长 110  $\mu\text{m}$ ,宽 8  $\mu\text{m}$ ,间隔 10  $\mu\text{m}$ ,如图 1 所示。光刻显影后,在  $10^{-4}$  Pa 下用离子束溅射方法来生长 Au 电极。浮胶后即可获得



图 1 MSM 结构示意图

Fig.1 Schematic of MSM structure

交叉指型 MSM 结构的探测器。把需要退火的样品封入玻璃管中,真空度约  $1 \times 10^{-3}$  Pa,在自动控温的退火炉中进行热退火。退火条件分别为 300 $^{\circ}\text{C}$  1 h,400 $^{\circ}\text{C}$  0.5 h,400 $^{\circ}\text{C}$  1 h,每个条件为 4 个样品。所有器件均

采用 TO-5 标准封装。器件的  $I-V$  测试采用计算机控制的 KEITHLEY 236 源测量单元,测试时器件放入暗的金属屏蔽盒中,以减小干扰。

## 2 结果与讨论

经典的 MSM 结构是两层金属电极间夹着一层薄的半导体材料,施敏等人<sup>[5]</sup>对这种结构的电流传输特性进行了分析。这种结构可以看作是背对背串联的两个金属-半导体接触二极管。我们制作的 MSM 交叉指型的紫外探测器也可以用这种一维的模型来近似描述其  $I-V$  特性。按照经典的肖特基势垒模型,取 Au 的功函数为 5.1 eV<sup>[6]</sup>,GaN 的电子亲和能为 4.26 eV<sup>[6]</sup>,则电子肖特基势垒的高度  $\varphi_n=0.84$  eV。空穴的势垒高度  $\varphi_p=E_g(\text{GaN})-\varphi_n=2.55$  eV (GaN 的带隙<sup>[7]</sup> $E_g=3.39$  eV)。因此按照施敏等人的分析,击穿前器件的电流主要来源于反偏二极管的热电子发射电流的贡献,此时器件的电流特性和单个肖特基结的情况类似。器件的总电流可以表示为:

$$I=I_0 e^{-qV/nkT} (e^{qV/kT} - 1) \quad (1)$$

式中  $q$  为电子电量; $n$  为理想因子; $k$  为 Boltzmann 常数; $T$  为绝对温度; $I_0$  为饱和电流,且

$$I_0=SA^*T^2 e^{-\varphi_n/kT} \quad (2)$$

式中  $S$  为肖特基结的面积; $A^*$  为有效 Richardson 常数,且  $A^*=4\pi m^* q k^2 / h^3$ , $m^*$  为 GaN 导带电子的有效质量; $\varphi_n$  为肖特基势垒高度; $h$  为普朗克常数。公式(1)表示的是反偏结的伏安特性,电压  $V$  为正值,取其近似为器件两端的电压值。公式(1)可以写成如下形式:

$$\ln[I/(e^{qV/kT} - 1)]=\ln(SA^*T^2) - \frac{\varphi_n}{kT} - \frac{q}{nkT} V \quad (3)$$

利用公式(3)对伏安特性曲线进行拟合就可以得到  $\varphi_n$ 、 $n$  等参数的值。

图 2 是不同退火条件下 MSM 器件典型的正向  $I-V$  特性曲线,以及拟合曲线。在计算中,取 GaN 导带电子的有效质量<sup>[8]</sup> $m^*=0.22m_0$  ( $m_0$  为电子质量),测量温度  $T=300$  K,得到的数据如表 1 所示。

按照经典的肖特基势垒模型,肖特基势垒的高度

由金属功函数和半导体电子亲和能的差给定,如前所述肖特基势垒的高度应为 0.84 eV。林兆军等人<sup>[9]</sup>对 Au-GaN 肖特基结的伏安特性进行了研究。对 MOCVD 制备的材料,得到的肖特基势垒高度为 0.57 eV,理想因子为 1.87,其 Richardson 常数采用计算值

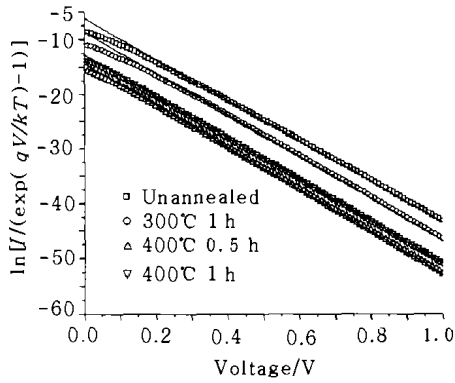


图 2 不同退火条件下 MSM 器件典型的正向 I-V 特性。  
符号点为实验值,实线为拟合值

Fig.2 Typical forward I-V characterization of MSM devices under different annealing conditions. Symbols are the measured points, and the solid lines are the fitted curves

( $m^*=0.17m_0$ )。Hacke 等人<sup>[6]</sup>得到的 Au-GaN 肖特基势垒高度为 0.844 eV,理想因子为 1.03,其 Richardson 常数  $A^*=0.006 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ 。在未退火条件下得到的势垒高度为 0.36 eV。GaN 表面存在约 2~3 nm 的自然氧化层和污染层<sup>[10]</sup>,而且存在界面态和镜像力的影响,因此与经典模型有较大差距。虽然 Hacke 的结果与经

表 1 不同退火条件下 Au-GaN 肖特基势垒的变化

Tab.1 Schottky barrier height of different annealing condition

Annealing temperature/°C	Annealing time/h	Barrier height/eV	Ideal factor
Unannealed	-	0.36	1.03
300	1	0.42	1.01
400	0.5	0.57	1.00
400	1	0.53	1.01

典理论符合得较好,但其测得的 Richardson 常数与理论计算值  $26.4 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  相差太远( $m^*=0.22m_0$ ),很多研究者认为金属的功函数不是决定势垒高度的唯一因素<sup>[4,9]</sup>。图 3 为相同材料和工艺条件下制备的 Au-

GaN 样品的二次离子质谱(SIMS)深度分布,从图中可以看出未经任何热处理 Au 已进入了 GaN 层,深度约为 3~5 nm。对 Au 在 GaN 中的扩散行为进行了研究<sup>[10]</sup>,获得了相关扩散参数。在常温下由扩散形成这种深度的杂质分布几乎是不可能的,因此认为主要是由离子束溅射工艺造成的。正是这些进入 GaN 的 Au 原子形成的某种缺陷,导致未退火条件下 MSM 器件的势垒偏低、电流偏大。Carrano 等人<sup>[2]</sup>对 MSM GaN 探测器电流机制的分析认为:深能级陷阱将起到降低势垒的作用,使器件反向电流增大。按照 Chisholm 等人<sup>[11]</sup>的计算,填隙 Au 原子会在 GaN 中产生深能级缺陷。Au 原子主要以注入的形式进入 GaN,注入的大部分原子不是以替位形式处在原有原子位置上<sup>[12]</sup>。因此认为它主要以填隙杂质的形式存在。这些填隙杂质引入的深能级缺陷是导致器件势垒偏低电流偏大的原因。

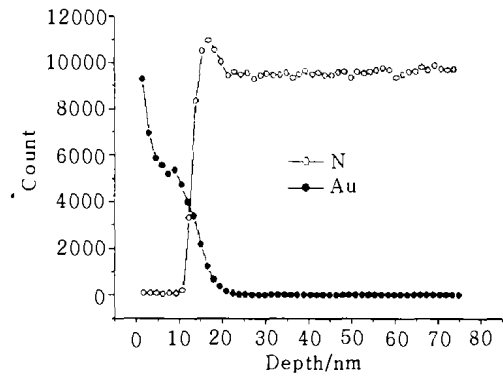


图 3 Au-GaN 样品的 SIMS 深度分布(Au 层厚度与 MSM 不同)  
Fig.3 SIMS depth profiles of Au-GaN sample (Thickness of Au layer is different from that of MSM devices)

从表 1 可以看出,在 300°C 退火 1 h 和 400 °C 退火 0.5 h 的条件下,势垒高度较退火前大。而在 400 °C 退火时间延长为 1 h 势垒反而开始下降。Schmitz 等人<sup>[13]</sup>在研究 Pd 与 n-GaN 肖特基接触的高温特性时发现,在 300~500 °C、5 min 的退火条件下势垒也有升高的现象。在退火温度下,填隙形式的 Au 原子可以获得足够的能量去填充 GaN 中本身存在的 N 空位或 Ga 空位形成替代式杂质。众所周知,即使没有任何掺杂的 GaN 单晶也存在较高的电子浓度,绝大多数人都认为是 N 空位造成的<sup>[7]</sup>。因此我们认为填隙 Au 原子主要是填充 N 空位。此外,Chisholm 等人的计算还表明,Au 原子替代 N 原子的位置将形成施主型杂质。

一方面填隙 Au 原子转变成替代式杂质,使深能级缺陷减少;另一方面由于施主型杂质的形成,使 GaN 的费米能级上升。所以退火后肖特基势垒的高度变大。但当 Au 对表面处 N 空位的填充达到饱和后,由热扩散进入 GaN 的 Au 原子将主要以填隙原子的形式存在,即使要填充体内的 N 空位也要穿过表面层,由此造成的深能级缺陷又会使势垒降低。同时考虑到肖特基势垒热稳定性的限制,势垒高度也会出现下降。

### 3 结论

本文对不同真空热退火条件下 GaN MSM 交叉指型肖特基紫外探测器的  $I-V$  特性进行了研究。用热电子发射理论计算了不同条件下的肖特基势垒高度。分析表明:由工艺造成的填隙 Au 原子引入的缺陷是器件势垒偏低的主要原因;退火条件下 Au 填充 N 空位并形成施主型杂质是势垒升高的主要原因。

致谢:感谢上海北大兰光科技有限公司张国义教授提供 GaN 外延片。

### 参考文献:

- [1] Nakamura S, Fasol G. The Blue Laser Diode[M]. New York: Springer, 1997.
- [2] Carrano J C, Li T, Grudowski P A, et al. Comprehensive characterization of metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors fabricated on single-crystal GaN[J]. J Appl Phys, 1998, 83(11):6148-6160.

- [3] Soole J B D, Schumacher H. InGaAs metal-semiconductor-metal photodetectors for long wavelength optical communications[J]. IEEE J Quantum Electron, 1991, 27(3):737-752.
- [4] Liu Q Z, Lau S S. A review of the metal-GaN contact technology[J]. Solid-State Electron, 1998, 42(5): 677-691.
- [5] Sze S M, Coleman D J, Loya A. Current transport in metal-semiconductor-metal (MSM) structures[J]. Solid-State Electron, 1971, 14(12):1209-1218.
- [6] Hacke P, Detchprohm T, Hiramatsu K, et al. Schottky barrier on n-type GaN grown by hydride vapor phase epitaxy[J]. Appl Phys Lett, 1993, 63(19):2676-2678.
- [7] Strite S, Morkoc H. GaN, AlN and InN: A review[J]. J Vac Sci Technol B, 1992, 10(4):1237-1266.
- [8] Perlin P, Litwin-Staszewska E, Suchanek B, et al. Determination of the effective mass of GaN from infrared reflectivity and Hall effect [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(8):1114-1116.
- [9] 林兆军, 张太平, 武国英, 等. Au-GaN 肖特基结的伏安特性[J]. 半导体学报, 2000, 21(4):369-372.
- [10] Kang Yong, Li Xiangyang, Gong Haimei, et al. Study on Au diffusion in 0001 undoped wurtzite GaN[J]. Semicond Sci Technol, 2003, 18(7): 607-610.
- [11] Chisholm J A, Bristowe P D. Formation energies of metal impurities in GaN[J]. Computational Materials Science, 2001, 2(1-2): 73-77.
- [12] 施敏. 半导体器件物理与工艺[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [13] Schmitz A C, Ping A T, Khan M Asif, et al. High temperature characteristics of Pd Schottky contacts on n-type GaN[J]. Electron Lett, 1996, 32(19):1832-1833.

## 书讯

### 《光学系统设计》简介

《红外与激光工程》编辑部组织翻译、编辑的《光学系统设计》(内部资料)现已出版发行。该书主要内容包括:基础光学与光学系统技术要求;光阑、光瞳和其他基本原理;衍射、像差和像质;光程差的概念;几何像差及其消除方法;玻璃的选择(包括塑料);球面和非球面;光学系统的设计型式;光学设计过程;计算机性能评价;高斯光束成像;红外热成像基础和紫外光学系统;衍射光学;照明系统的设计;性能评价与光学测试;公差与生产工艺性;光学加工;光学设计中的偏振问题;光学薄膜;硬件设计问题;镜头设计优化实例;光学系统设计中的错误;经验法则和提示。该书适于光学领域的技术人员使用,也可作为大学教科书及研究生参考书,中译本 301 页,定价 240 元。英文简装本,定价 220 元。有需求者请与《红外与激光工程》编辑部联系。联系电话:(022) 23666400;(022)23009840;通信地址:天津市 225 信箱 32 分箱(300192)。