

P-InP与Au,Cr,Ti,Cr/Au和Ti/Pd/Au界面互扩散的研究*

张桂成 程宗权 蒋惠英

(中国科学院上海冶金研究所)

俞志中

(上海测试技术研究所)

用AES研究了P-InP与Au,Cr,Ti,Cr/Au和Ti/Pd/Au界面在热处理过程中的互扩散现象。结果表明: Au,Cr有内扩散现象发生, Ti,Pd层对内扩散有一定阻挡作用。用Ti/Pd/Au体系作InGaAsP/InP双异质结发光管的肖脱基势垒材料, 制作的器件在85℃下存储8000小时能保持特性参数不变, 表明Ti/Pd/Au肖脱基势垒有较好的稳定性。

一、引言

InP是光电和微波器件等的重要衬底材料。在器件结构中, 顶层往往是P-InP材料。许多研究指出, $e_{cn} < e_{cp}$, $\Phi_{Bn} > \Phi_{Bp}$ 时^[1~2], P-InP与金属的界面特性对器件参数的影响较n-InP更为重要。研究P-InP与接触金属界面的互扩散, 在器件制备工艺中, 可为寻找较合适的接触金属体系提供依据, 也有利于器件可靠性的提高和电学特性的改善。

本文用AES(俄歇电子能谱)方法, 研究了P-InP与Au,Cr,Ti,Cr/Au和Ti/Pd/Au体系在热处理过程中界面附近互扩散现象和电学特性。并将Ti/Pd/Au作肖脱基势垒材料制成InGaAsP/InP发光管, 在85℃下长时间存储, 以观察器件的特性变化。结果表明, Ti/Pd/Au体系在InGaAsP/InP发光器件中可代替SiO₂膜作电流限制层。

二、实验方法

采用浓度为 $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 的P-InP单晶抛光片、经有机试剂常规清洗后, 置于三靶式溅射仪中, 分别溅射Ti约500Å, Pd约3000Å, Au约3000Å。Cr, Cr/Au是在真空镀膜仪中分别蒸发而制得的。再在N₂中进行热处理。用多功能电子能谱仪作俄歇能谱分析, 在Ar离子溅射的同时测量组份随深度的变化。

由液相外延技术生长的n-InP/InGaAsP/P-InP外延片^[3], 用Au-Zn或Ti/Pd/Au作p面电极, 并以Ti/Pd/Au代替SiO₂膜作肖脱基势垒材料制成面发光二极管, 在85℃下随存储时间而观察器件特性的变化。

三、实验结果

1. P-InP与Au热处理前后的界面互扩散

图1是P-InP/Au热处理前后的组成元素沿深度的分布曲线和AES表面全谱。从图1

* 1984年12月18日收到

可见，热处理前后的界面发生了明显变化。表明 Au 在热处理过程中向 InP 中扩散，In 和 P 也向 Au 及其表面扩散。

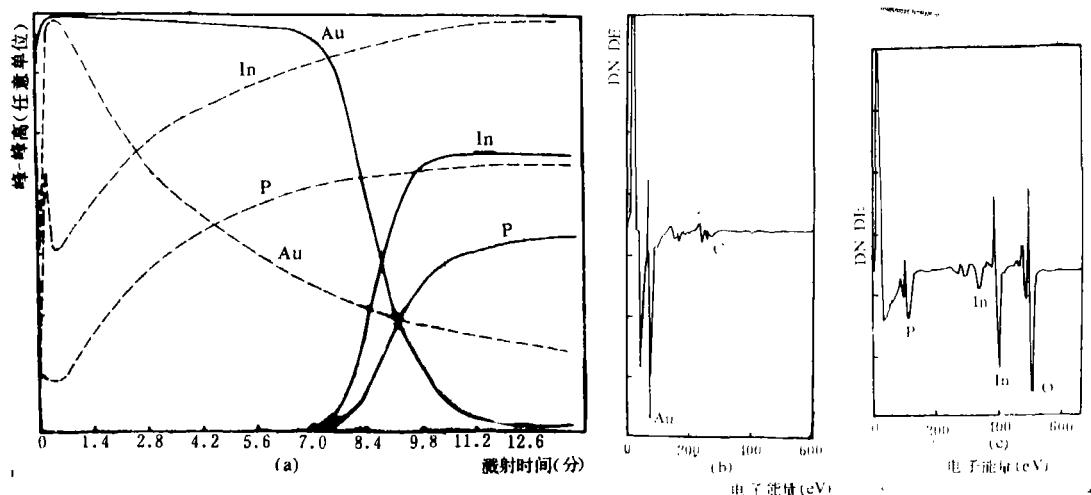
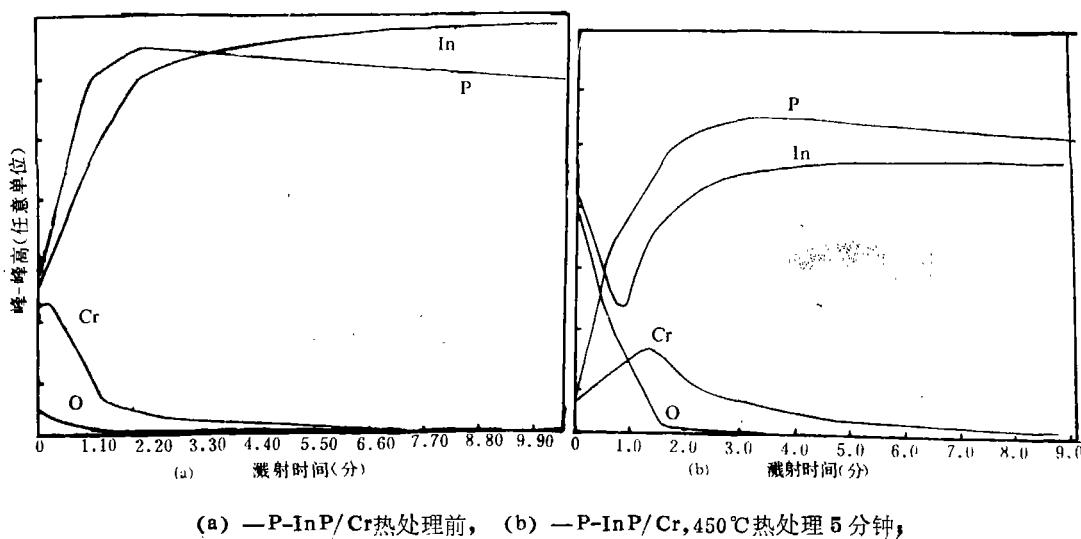


图 1 P-InP/Au 体系的组成随深度关系和表面 AES 全谱

(a): 图 1(a) 实线—未合金化，虚线—450℃热处理 5 分钟；
 (b): 热处理前表面 AES 全谱；(c): 450℃热处理 5 分钟 AES 全谱

2. P-InP 与 Cr/Cr/Au 热处理前后的界面互扩散

图 2 是 P-InP/Cr, Cr/Au 体系热处理前后的组成元素沿深度方向的分布曲线和 AES 的表面全谱。从图 2 (a)、(b)、(c)、(d) 比较可见，Cr 在蒸发条件下衬底加热 150℃ 时已有内扩散发生，随热处理温度的增加，Cr 向内扩散而 O 元素在表面层的浓度增加并随深度的增加而很快降低。



(a) — P-InP/Cr 热处理前，(b) — P-InP/Cr, 450℃热处理 5 分钟，

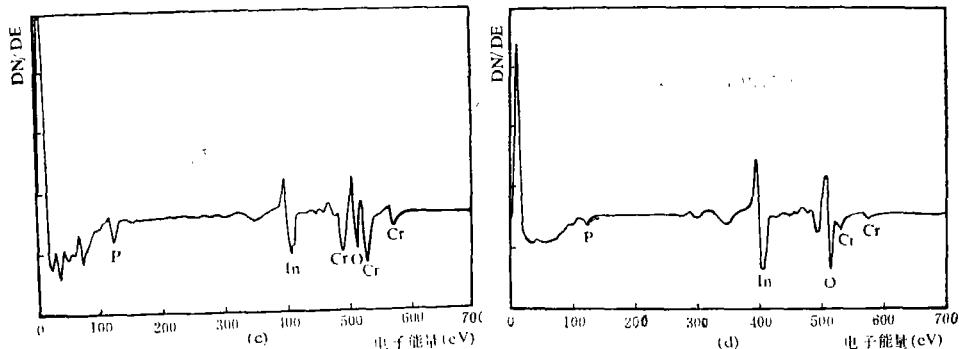
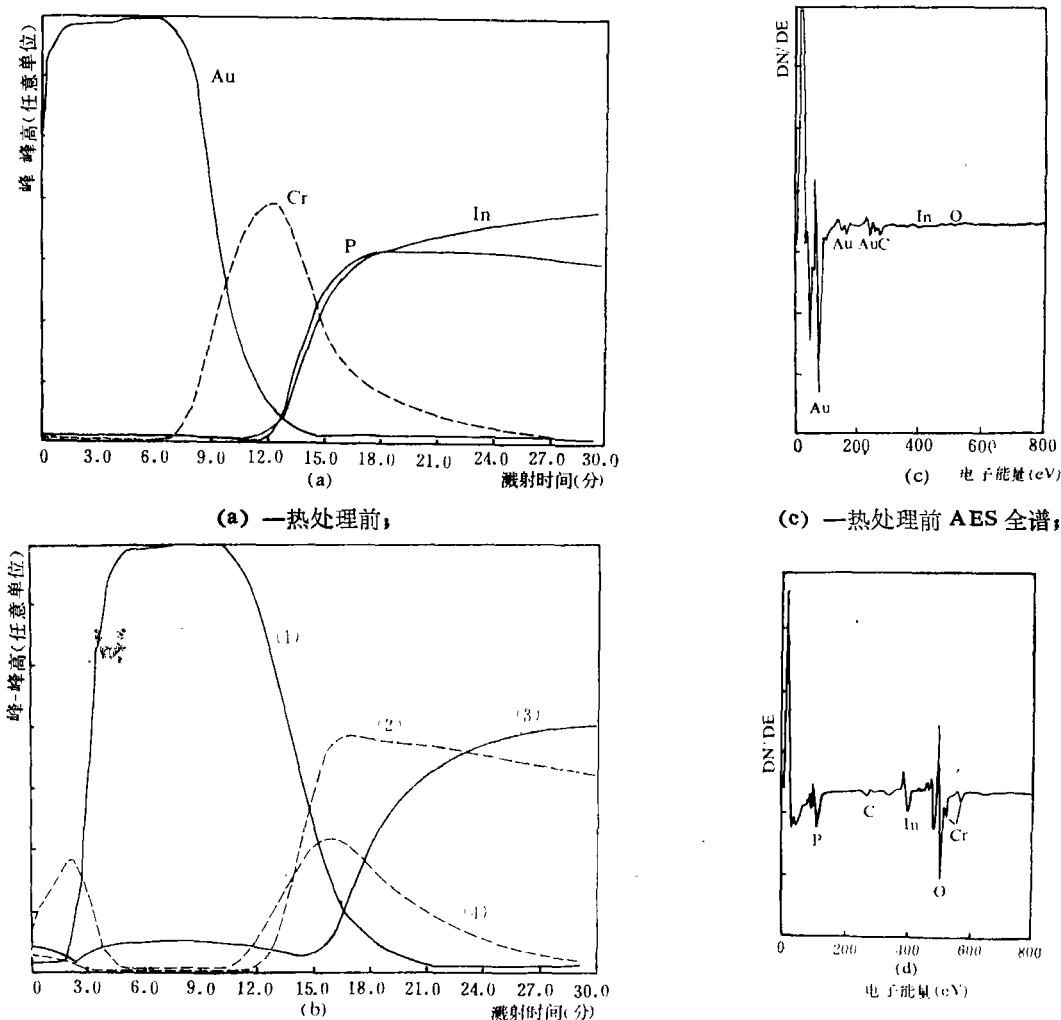


图2 P-InP/Cr体系的组成随深度的变化和表面AES全谱

图3为P-InP/Cr/Au体系热处理前后元素组成分布曲线和表面全谱。热处理后Cr向



(图中(1)为Au, (2)为P, (3)为In, (4)为Cr);

图3 P-InP/Cr/Au体系的组成随深度变化及表面AES全谱

InP 中内扩散，还大量透过 Au 膜向外扩散而在表面形成富集层，In 及 P 明显向外扩散。

3. P-InP 与 Ti, Ti/Pd/Au 体系热处理前后的界面互扩散

图 4 是 P-InP/Ti 体系热处理前后的组成元素沿深度分布曲线。从图可见，Ti, O 二元素有同时出现的对应关系，在热处理过程中它们并不明显地向 InP 中扩散，In, P 的向外扩散也不明显。

图 5 是 P-InP/Ti/Pd/Au 体系热处理前后的组成元素随深度的变化关系。

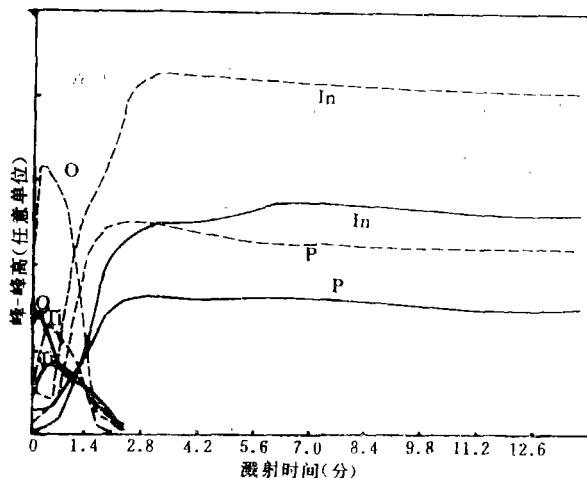
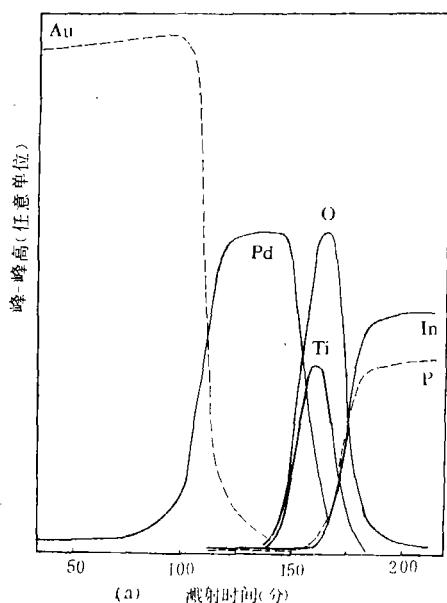


图 4 P-InP/Ti 体系的组成随深度变化曲线
实线—未合金化；虚线—450℃ 热处理 5 分钟

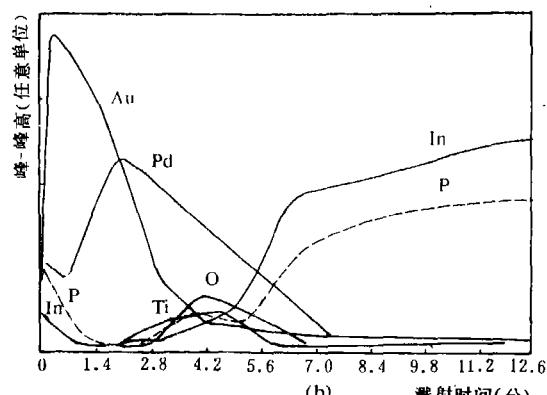
Au 在 450℃ 热处理 5 分钟的内扩散程度与图 1 虚线 P-InP/Au 体系相比有明显的降低，Ti, O 二元素也未见明显的内扩散。这表明 Ti, Pd 层对 Au 的内扩散有阻挡作用。

4. 在 P-InP/Cr/Au 体系中热处理温度对 Cr 扩散的影响

将 P-InP/Cr/Au 样品分别在 400℃, 500℃ 热处理 5 分钟，测量 Cr 浓度沿深度分布表明，随热处理温度的增加，Cr 可透过 Au 层向表面扩散形成一个富集层，与图 3 (b) 类似。分析结果表明，经 400℃ 5 分钟热处理的样品，用 4 KV、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的氩离子刻蚀 21 分钟后，坑底处只检测到少量的 Cr，而经 500℃ 5 分钟热处理的样品，在相同的条件下同样刻蚀 21 分钟后，坑底的 Cr 含量要高出一倍。这表明 Cr 的内扩散程度随热处理温度的增加而增大。



(a) —热处理前，用法国 LAS-2000 型测；



(b) —450℃ 热处理 5 分钟

图 5 P-InP/Ti/Pd/Au 体系的组成随深度变化关系

5. 较低温度、长时间热处理后的 P-InP/Ti/Pd/Au 界面互扩散

较低温度，长时间热处理后 P-InP/Ti/Pd/Au 界面互扩散情况，对器件的可靠性有直接影响。图 6 是 P-InP/Ti/Pd/Au 经 180℃，800 小时热处理后元素的组成沿深度分布曲线。从图可见，在长时间的热处理过程中，Au, Ti, O 并未向 InP 中扩散，Pd 在热处理过程中同时向 InP 和表面层扩散。这一现象对器件特性的影响有待研究。

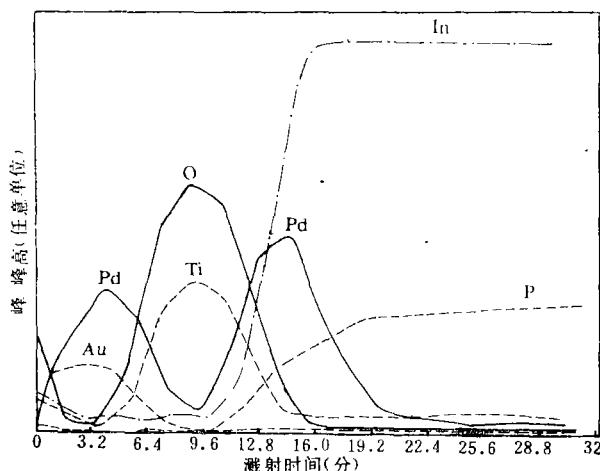


图 6 P-InP/Ti/Pd/Au 体系 180℃, 800 小时热处理后元素的组成与深度关系

6. 电学特性

P-InP/Au 体系的势垒高度 Φ_B 与热处理温度关系表明^[4]，当热处理温度 $T > 350^\circ\text{C}$ 时， Φ_B 才逐渐降低，且随温度升高而退化加剧，但并未出现欧姆接触特性。而 Cr/Au 和 Ti/Pd/Au 体系在 400~500℃ 热处理后却表现出欧姆接触特性， e_0 分别在 $5 \times 10^{-3} \Omega^{-\text{cm}^2}$ 和 $5 \times 10^{-4} \Omega^{-\text{cm}^2}$ 。未经处理的 P-InP/Ti/Pd/Au 样品有高阻特征，因此该体系不但可以作 InP 光电器件的欧姆接触电极^[5]，而且也可代替 SiO_2 膜作器件的绝缘介质膜，制成肖特基势垒型器件。

7. Ti/Pd/Au/肖脱基势垒型 LED 在长时间、85℃ 存储过程中的特性

用 Ti/Pd/Au 作 InGaAsP/InP 双异质结发光管的肖脱基势垒材料代替 SiO_2 膜，制成的器件在 85℃ 条件下存储，观察在存储过程中器件特性变化。初步结果表明，在 8000 多小时的存储过程中，器件的 R_s , I-V 特性未发生明显变化，如图 7 所示，表明 Ti/Pd/Au 肖脱基势垒的稳定性好，对电流有较好的限制作用。这与 Ti, Pd 层对 Au 的内扩散有一定的阻挡作用有关。

四、讨论与结论

1. 从图 1~5 可见，在相同的热处理条件下，P-InP 与 Au, Cr, Cr/Au, Ti/Pd/Au 界面互扩散程度有较大差异。Au, Cr 和 Cr/Au 体系中 Au 的内扩散程度较 Ti 和 Ti/Pd/Au 体系中 Au 的内扩散程度明显。Au 与 InP 互扩散在较低温度下即可发生，并随热处理温度升高而加剧，伴有 Au_2P_3 , Au_3In , AuIn_2 和 AuIn 等化合物生成^[6]。Ti, Pd 层对 Au 的内扩散有阻挡作用，使 P-InP/Ti/Pd/Au 体系中 Au 的内扩散受到抑制，该体系未经热处理时可代替 SiO_2 膜作 InGaAsP/InP 双异质结发光管的绝缘材料。在 85℃, 8000 小时存储过程中，器件的 R_s 和 I-V 特性未明显变化（图 7），这表明该体系的热稳定性好。

2. Cr, Cr/Au 与 P-InP 界面互作用在低温（150℃）蒸发条件下即有发生，随热处理温度的增加 Cr 的扩散程度加剧，深

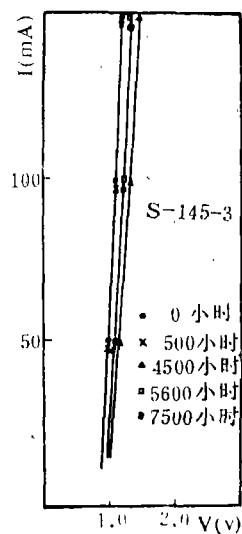


图 7 肖脱基势垒型 InGaAs/P InP LED 85℃ 存储过程中的 I-V 特性

度同样的坑底，500℃热处理较400℃时Cr的浓高度1倍。Cr/Au与InP相互作用时，Cr不但向InP中内扩散，而且可透过Au膜在表面形成富集层，这一现象有待进一步研究。

我们用AES方法研究了P-InP与Au, Cr, Cr/Au和Ti/Pd/Au等体系在热处理过程中界面附近的互扩散现象。其结论是：Cr在150℃蒸发条件下已有内扩散发生，随热处理温度的增加，Cr除向InP内扩散外，还能透过Au层向表面扩散形成一个凝聚层。Au与P-InP在热处理过程中有很明显的内扩散。Ti, Pd, Cr层对Au的内扩散有不同程度的抑制作用。用Ti/Pd/Au作肖脱基势垒材料制成的InGaAsP/InP发光管，在85℃，8000小时存储过程中，能保持特性无明显变化，表明该体系对电流有较好的限制作用。

参 考 文 献

- [1] E.H. Okelek et al., Solid State Electronics, 24(1981)99
- [2] E. Kuphal, Solid State Electronics, 24 (1981) 69
- [3] 邬祥生等, 半导体学报, 3 (1984) 20
- [4] 吴鼎芳等, 科技通讯, 3 (1984) 20
- [5] 张桂成等, 电子科学学刊, 6 (1984) 174
- [6] K. Fujiwara, Appl. phys. Lett., 35 (1979) 861

INTERDIFFUSION OF THE P-InP WITH Au, Cr, Ti,Cr/Au AND Ti/Pd/Au AT INTERFACE

Zhang Gui-cheng, Cheng Zong-quan, Jiang Hui-ying

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Yu Zhi-zhong

(Shanghai Institute of Testing Technology, Shanghai, China)

Abstract

The interdiffusion of the P-InP with Au, Cr, Ti, Cr/Au and Ti/Pd/Au at interface has been investigated by Auger electron spectroscopy during heat treatment. It is found that the indiffusion of Au, Cr, occurs and the Ti, Pd films play an important role as a diffusion barrier layer. The Ti/Pd/Au are used as Schottky barrier material for InGaAsP/InP double heterojunction light emitting diodes. It is found that no change in the characteristics of LED undergoes after 8000 hours at 85℃ storage. The Ti/Pd/Au Schottky barrier layer has good stability.