

TANKE PLASTI, NAPARJENE PO METODI CURKA IONIZIRANIH SKUPKOV, CIS - VPLIV NA POTENCIALNO BARIERO SISTEMA Ag/n-Si(111)

Dr. Bruno Cvikl, Tehniška fakulteta, Univerza v Mariboru, Smetanova 17, 62000 Maribor in Institut "Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani, Jamova 39, 61111 Ljubljana

IONIZED CLUSTER BEAM THIN FILM DEPOSITION, ICB - AN INFLUENCE ON Ag/n-Si(111) POTENTIAL BARRIER HEIGHT

Abstract

The uniqueness and the suitability of the ionized cluster beam deposition, ICB, method for a controlled variation of Schottky potential barrier height occurring at metal/ semiconductor interfaces and, consequently, for the investigation of its related physical processes is being illustrated on an example of characteristics of the silver thin film on n-doped silicon wafers depositions as a function of experimental parameters.

Povzetek

Posebnost in ustreznost nanašanja tankih plasti po metodi curka ioniziranih skupkov, CIS, za nadzorovano spreminjanje višine Schottkyjeve potencialne bariere ob stiku kovina/polprevodnik in proučevanje s tem povezanih fizikalnih pojavov je ilustrirano na primeru nanosa tanke plasti srebra na n dopirane rezine silicija v odvisnosti od vrednosti eksperimentalnih parametrov.

1. Uvod

Postopek in značilnosti tankih plasti, izvedenih po relativno manj poznani in razširjeni metodi nanašanja s curkom ioniziranih skupkov, CIS, je bil nedavno opisan v /1/. Povzeto na kratko, gre za naslednja dogajanja: v vakuumu, z adiabatno ekspanzijo skozi šobo talilnega lončka tvorjeni skupki taljenca (t.j. grozdi, sestavljeni iz nekaj sto med seboj spojenih atomov ali pa celo molekul) potujejo na poti proti podlagi skozi ionizator, kjer so podvrženi prhanju z elektroni. Tisti delež skupkov, ki se ob tem ionizira, je nato moč pospešiti v statičnem električnem polju in tako vplivati na njihovo translacijsko kinetično energijo. V splošnem velja prepričanje, da je prav ta delež skupkov tisti, v veliki meri tudi zaradi svojega električnega naboja, ki odločujoče vpliva na kvaliteto nanese tanke plasti. Vsi, t.j. tako nevtralni kot ustrezno pospešeni ionizirani skupki, se, zaradi medsebojne rahle vezave atomov, ob vpadu na površino podlage razletijo na individualne atome. Le-ti po njej difundirajo in povzročajo, zaradi svoje energije, lokalno mikro segrevanje površine, zelo plitko implantacijo v podlago, tvorbo aktivacijskih središč za nukleacijo in v majhni meri tudi razprševanje atomov s površine podlage. Zaradi mikro segrevanja in trkov s površinskimi atomi nečistoč povzročajo omenjeni delci lokalno čiščenje površine in temu pojavu pripisujejo vzrok, da poteka postopek nanašanja po metodi CIS pri višjih tlakih in nižji temperaturi podlage kot z drugimi metodami nanašanja.

Poročajo, da je z metodo curka ioniziranih skupkov mogoče nanašati visokokvalitetne tanke plasti snovi, kot so /2/: kovine, polprevodniki, termoelektrični materiali, dielektriki, magnetni materiali in celo nekatere organske spojine (n.pr. Cu ftalocianin,

antracen, polietilen itd.). Da poteka postopek rasti tankih plasti z nanašanjem po metodi curka ioniziranih skupkov na način, ki v osnovi še ni docela pojasnjen in se kvalitativno razlikuje od fizikalno-kemijskih postopkov rasti vseh ostalih metod gojenja tankih površin, bomo ilustrirali na tehnološko izjemno pomembnem primeru nanašanja, po metodi CIS, izbrane kovine na podlago ustreznega polprevodnika.

Znano je, da temelji področje mikroelektronskih tehnologij na natančno določenem zaporedju medsebojnih planarnih nanosov kovine, dielektričnih (SO_x) tankih plasti in (bolj ali manj ustrezno dopirane) površine polprevodnika. Če se v nadaljnjem omejimo zgolj na stik kovina/polprevodnik, tedaj rabi le-ta v najpreprostejši obliki ali kot električni kontakt ali pa po drugi strani, kot usmerjevalni mikroelement, tki. - Schottkyjeva dioda. V mikroelektronski Si tehnologiji se električni stik najpogosteje izdelava z vakuumskim nanosom izbrane kovine na močno dopirano podlago (tanka, z ionsko implantacijo dopirana plast, navadno silicijeva rezina, kjer je koncentracija dopantov okoli 10²⁵/m³), če pa so koncentracije dopantov manjše, pa se tedaj vede stik kovina/silicij kot usmerjevalna (t.j. Schottkyjeva) dioda. V slednjem primeru je višina potencialne bariere, ki se tvori med polprevodnikom in kovino (za dani polprevodnik), zaradi prisotnosti elektronskih stanj na vmesni plasti /3/, večinoma neodvisna od izbire kovine. Ugotovili so, da je mogoče v nekaterih primerih zvišati ali pa znižati bariero tudi do 30%, z implantacijo visoko koncentriranih ustrezno izbranih dopantov (ali donorjev ali pa akceptorjev) v globino nekaj 10 nm v notranjost polprevodnika /4/. To spremembo višine potencialne bariere gre pripisati navedeni (tako dopirani) površinski plasti, ki neposredno vpliva na vrednost električne poljske jakosti pod samo površino polprevodnika in tako učinkuje na transport nosilcev naboja med njegovo notranjostjo in površino.

V pričujočem prispevku bo podan prikaz neposredne vzajemne povezanosti (neznane) sestave vmesne plasti, kot jo določajo razmere, lastne nanašanju tankih plasti po metodi curka ioniziranih skupkov, CIS, in ustreznih električnih karakteristik na primeru Ag/n-Si(111) Schottkyjeve diode. Poudariti gre, da se v tem primeru razmere bistveno razlikujejo od tistih, navedenih zgoraj /4/, saj tu ne gre za implantacijo dopantov in s tem povezani pojav nastanka površinske električne dipolne plasti. Namen predstavitev spodaj opisanih eksperimentalnih rezultatov sloni na dejstvu, da so fizikalna dogajanja, ki vodijo do nastanka potencialne bariere na stiku kovina/polprevodnik, v znatni meri še vedno pomanjkljivo pojasnjena /5/, in zato je

umestno pričakovati, da bi lahko metoda nanašanja CIS tvorno prispevala k razjasnitvi nekaterih osnovnih dogajanj na samem stiku, hkrati pa nudila možnost, da na posredni način prispeva h splošnemu razumevanju poteka rasti in sestave vmesne - nesilicidne - plasti.

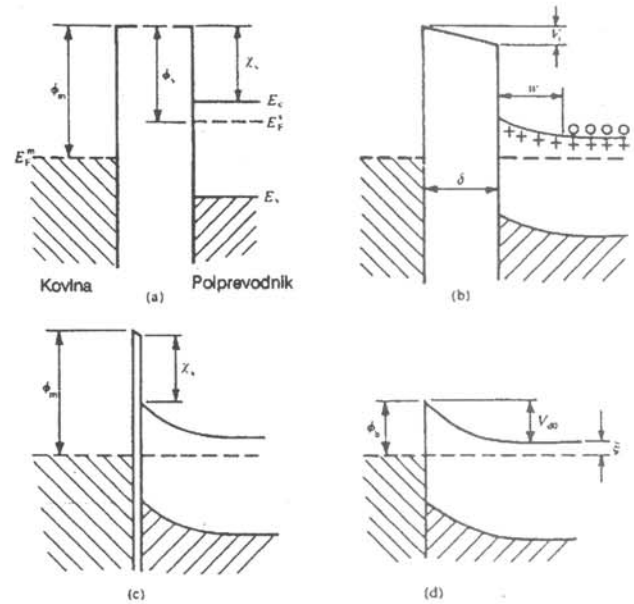
2 Značilnosti sistema kovina/polprevodnik pod istosmerno napetostjo

Dobro je poznano dejstvo, da je funkcijska odvisnost električnega toka, ki teče skozi sistem kovina/polprevodnik /6/ v odvisnosti od napetosti na sponkah, večinoma izrazito nelinearna in podana z izrazom splošne oblike (zapisano za najpogostejši primer, kjer je termična emisija polja dominantni proces prevajanja elektronov skozi stik):

$$I = SA^{**} T^2 e^{-q\phi/kT} (e^{qV/nkT} - 1) \tag{1}$$

kjer je S površina stika, A** je konstanta, sestavljena iz produkta faktorja, ki upošteva sipanje optičnih fononov in kvantno mehanski odboj elektronov na meji ter Richardsonove konstante $A^* = 4\pi qk m^*/h^3$, pri čemer je k Boltzmannova konstanta, h Planckova konstanta, m* efektivna masa elektronov na dnu prevodnega pasu polprevodnika, T absolutna temperatura, q naboj elektrona, V električna napetost med sponkama, ϕ efektivna višina potencialne bariere na stiku in n faktor idealnosti. Izraz bariera, poenostavljeno gledano, popisuje ozko področje na stiku, ki ima abnormalno visoko električno upornost. V danem primeru je njen pojav povezan z obstojem (v okolici stika) prostorsko razporejenega od nič različnega presežnega naboja, ki nastane zaradi prisotnosti negibljivih ioniziranih donorjev (ali akceptorjev) v polprevodniku in pa zaradi energijskih stanj nosilcev nabojev, ki se nahajajo na površini ob samem stiku. Presežni naboj je povezan z (lokalno) prostorsko spremembo električnega potenciala, katerega vrednost se na stiku kovina/polprevodnik nezvezno spremeni. V kovini je elektrostatični potencial konstanten, v polprevodniku pa od dane vrednosti na stiku v globino pojema, in sicer sorazmerno kvadratu oddaljenosti od stika, slika 1. Velikost skoka ob stiku je približno enaka višini tki. potencialne bariere nosilcev nabojev, ϕ . Če velja gornji izraz, pravimo, da kaže sistem usmerjevalno karakteristiko (dioda) in se tedaj imenuje Schottkyjeva dioda. Pod določenimi pogoji, predvsem v primeru zelo močno dopiranega polprevodnika, pa prikazuje I-V diagram takšne sestave linearno vedenje in se torej tedaj vede kot običajni omski upor. Do slednjega pojava pride ne zaradi znižanja potencialne bariere, marveč zaradi velikega lokalnega prostorskega zoženja potencialne bariere tik ob samem stiku (zaradi močnega dopiranja), s čimer je omogočeno kvantnomehansko tuneliranje elektronov skozi bariero v smeri iz kovine v prevodni pas polprevodnika (tki. zaporna smer I-V karakteristike).

Fizikalni pojavi, ki nastopajo ob stiku kovina/polprevodnik, so po 50 letih preučevanj, čeprav izjemnega pomena za polprevodniško tehnologijo, navzlic obilici raziskav dandanes še vedno slabo pojasnjeni. Na to kaže vrsta v literaturi predloženih modelov, ki povezujejo višino Schottkyjeve potencialne bariere z



Slika 1. Idealizirana shema nastanka potencialne bariere (Schottkyjeve bariere) nosilcev naboja ob stiku kovina/polprevodnik. Skica (a) prikazuje energijske razmere elektronov kovine in n-polprevodnika na veliki medsebojni razdalji d. V limiti, ko je d = 0, nastane ob njunem medsebojnem stiku potencialna razlika, ki je približno podana z $\phi_b = \phi_m - \chi_s$, pri čemer pomeni $\phi_m(\phi_s)$ izstopno delo kovine (polprevodnika), χ_s afiniteta elektrona, enaka razliki energije mirujočega elektrona izven polvodnika in njegove energije na dnu prevodnega pasu, E_c . Označbi E_f pomenita Fermijevo energijo, w širino z elektroni osiromašanega področja polprevodnika in E_v vrh energije njegovega valenčnega pasu. Skice (b), (c) in (d) predstavljajo razmere električno spojenih teles, ooo označuje elektrone prevodnega pasu, +++ pa ione negibljivih donorjev znotraj prepovedanega pasu polprevodnika, /10/.

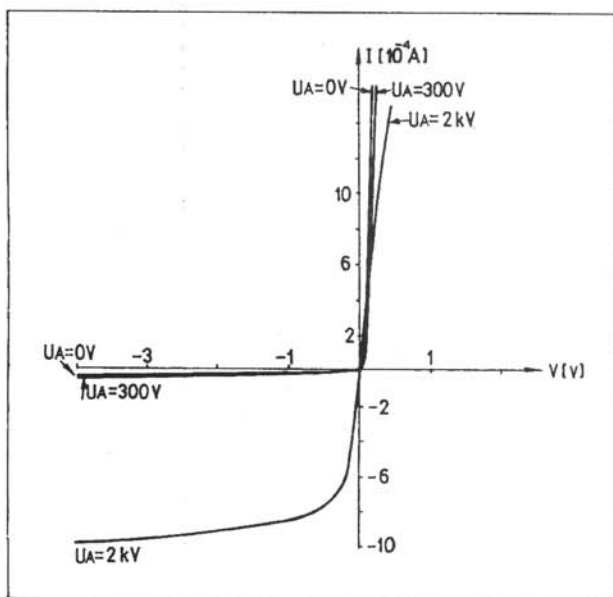
lastnostmi, kot so: izstopno delo kovine, elektronegativnost, kondenzacijska toplota in kemijske reakcije s podlago, lastna energijska stanja elektronov na površini polprevodnika, vmesna lastna stanja, energijski nivoji ob nanos induciranih defektov itd.. Bogastvo različnih modelov in različnost predpostavk, ki v njih nastopajo, kažejo da osnovni vidiki tvorbe Schottkyjeve bariere ostajajo še naprej neznan. Eno izmed temeljnih težav, ki jih je potrebno enolično razložiti, je eksperimentalno dejstvo, da je za dani, izbrani polprevodnik višina Schottkyjeve potencialne bariere skoraj neodvisna od vrste nanj deponirane kovine.

Raziskave Schottkyjeve bariere potemtakem zelo ovira dejstvo, da je samo v majhni meri mogoče spreminjati velikost potencialne bariere ob stiku danega polprevodnika. Dosedanji preizkusi namreč omogočajo kontrolirano spreminjanje bariere do približno 30 % njene vrednosti, kar se doseže s plitvo implantacijo ustrezne koncentracije dopantov tik za stično površino polpre-

vodnika /4/, pri čemer implantacija donorjev vodi do zmanjšanja, implantacija akceptorjev pa do zvišanja višine bariere.

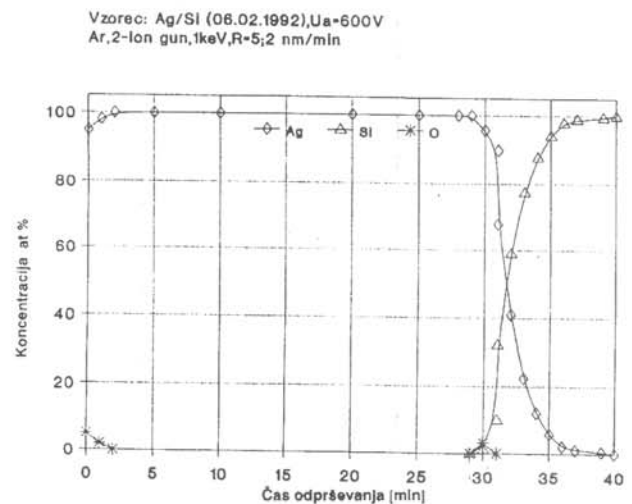
Nedavno so objavili /5/, da je mogoče z inverzno izvedeno depozicijo, ki poteka preko ustrezno izbrane vmesne plasti, spremeniti velikost Schottkyjeve bariere ob stiku. Tako npr. depozicija Si na monokristal Ag(111), na katerega je predhodno nanosena monoatomska plast Cs, zviša bariero od 0.27 eV (za Si/Ag(111)) na vrednost 0.45 eV za vzorec Si/Cs/Ag(111).

Raziskave lastnosti stika kovina/polprevodnik so bile na IJS načrtovane že v samem toku konstrukcije, izgradnje in preizkušanja /7/ pilotske naprave za nanašanje po metodi CIS, pri čemer leži poudarek na raziskavi mehanizma spreminjanja efektivne vrednosti višine potencialne bariere za sistem Ag/n-Si(111) v odvisnosti od pospeševalne napetosti Ag ioniziranih skupkov. Kot je prikazano na sliki 2, kaže I-V diagram za pospeševalno napetost ioniziranih mikroskupkov $U_p = 0$ V usmerjevalno karakteristiko tipske Schottkyjeve diode. Opisana karakteristika pa se z naraščajočo pospeševalno napetostjo prične slabšati in za vrednosti $U_p > 2$ kV preide v linearno (omsko) odvisnost. Povedano drugače, pri isti koncentraciji dopantov silicijevih rezin je električna karakteristika po CIS depoziciji izvedenega stika Ag/n-Si(111) izključno odvisna samo od vrednosti pospeševalne napetosti (ob konstantni vrednosti ionizacijskega toka). V praksi bi to lahko pomenilo, da bi bilo mogoče s primerno izbiro maske na različnih mestih iste rezine z metodo CIS nanesti plast srebra, ki bi rabila v odvisnosti od načrtovanih potreb ali kot ustrezna aktivna sestavina mikroelementa ali pa zgolj za električni kontakt.



Slika 2. Diagram toka v odvisnosti od napetosti na sponkah Ag/n-Si(111) Schottkyjeve diode, prikazan za tri različne vrednosti parametra pospeševalne napetosti ioniziranih Ag skupkov.

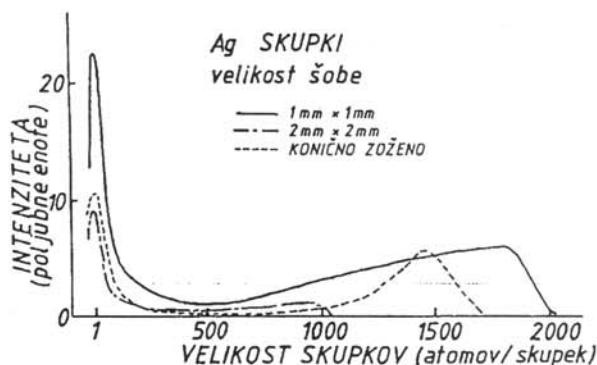
Na sliki 3 je prikazan Augerjev spekter Ag/n-Si(111) po globini ionsko jedkanega vzorca, tako da je razvidna prostorska sestava vmesne plasti ene izmed na IJS nanesenih Schottkyjevih diod. Ob tej priliki je potrebno poudariti, da tik pred pričetkom samega postopka nanašanja, navzlic njeni tehnološki pripravi (razmasitev in jedkanje po RCA postopku), prekrija površino podlage, tj. površino n dopirane rezine Si(111), do nekaj nm debela oksidna plast SiO_x . V tej plasti se po nanašanju verjetno nahajajo, v odsotnosti ali pa za



Slika 3. Augerjev spekter globinske sestave Ag/n-Si(111) Schottkyjeve diode za primer nanosa po metodi curka ioniziranih skupkov. Pospeševalna napetost je bila: $V_p = 600$ V. Na sliki se jasno razločujejo površinske nečistoče na plasti srebra, kot tudi delež atomov kisika v sami Ag/Si vmesni plasti. Hitrost jedkanja je bila okoli 2 nm/min.

nizke vrednosti pospeševalne napetosti, v SiO_x vključeni in po globini različno razporejeni mikroskopski delci srebra /8/. Omenjeni sklep je na podlagi ocene dosega Ag ionov v SiO_x plasti, ki imajo translacijsko energijo do 0.4 eV, kot jo le-ti posedujejo ob izstopu iz šobe ob predpostavki, da je njihova porazdelitev po velikosti skupkov podana na sliki 4 /2/. V primeru pospeševalne napetosti $U_p > 2$ kV, imajo Ag ioni dovolj energije, da se prebijajo skozi oksidno plast in se zaustavijo v notranjosti silicija. Ker porazdelitev po velikosti Ag skupkov ni delta funkcija, slika 4, in ker se skupki v odvisnosti od njihove velikosti ob udaru na površino obnašajo različno /9/, sledi, da je umestno pričakovati od stika pa v notranjost polprevodnika zelo zapleteno prostorsko porazdelitev Ag atomov in iz njih sestavljenih mikro delcev. Le-ti, kot je znano, z Si ne tvorijo silicidov. Na podlagi zgornje ugotovitve je mogoče postaviti dve hipotezi vzroka znižanja višine Schottkyjeve potencialne bariere v odvisnosti od pospeševalne napetosti:

- Ag mikro delci igrajo v Si rezini takšno vlogo, da skupaj z tistimi, razporejenimi v SiO_x plasti, povzročajo zoževanje Schottkyjeve bariere in s tem bistveni porast tunelskega toka elektronov, ali pa



Slika 4. Porazdelitev velikosti v ioniziranem curku prisotnih skupkov srebra v odvisnosti od premera šobe talilnega lončka, kot so jo izmerili z metodo zavirajočega električnega polja [2].

- b) vpetje Fermijevega nivoja v Ag/n-Si(111) vmesni plasti ni določeno s površinskimi stanji vmesne plasti, marveč je povezano z izstopnim delom tik ob stiku nastalih mikro skupkov, katerih koncentracija v Si s povečevanjem pospeševalne napetosti hitro narašča.

Poseben komentar zasluži druga od omenjenih dveh hipotez. Namreč, računalniška simulacija rasti tanke plasti na površini podlage, na katero se odlagajo ionizirani atomski skupki, pri čemer je kemijska sestava skupkov in podlage različna [9], kaže na sorazmerno kvalitetno planarno razporeditev iz skupka razsutih atomov ob zanemarljivi implantaciji v samo podlago. Toda, kot je razvidno iz slike 4, tvorijo relativno velik delež v curku prisotnih delcev kar srebrovi atomi sami, ki lahko v primeru, da imajo dovolj kinetične energije, prebijajo SiO_x plast ter nato tvorijo v Si vkleščene, lokalno porazdeljene mikro skupke in to sami zase ali pa v povezavi z Si, SiO_x ali pa O atomi. Opisana trditev delno sloni tudi na rezultatu Augerjeve spektroskopije, prikazane na sliki 3, kjer je jasno razviden majhen, toda izraziti vrh "nečistoč" atomarnega kisika in pa sorazmerno blago pojemanje koncentracije atomov srebra v globino silicija. Slednje je v skladu z izračunanim dosegom Ag ionov v Si, ki je približno 0.4 nm za energijo 1 eV, 0.7 nm za 100 eV, 3.7 nm za 1 keV in okoli 12 nm za translacijsko energijo Ag ionov enako 10 keV. Če sedaj privzamemo veljavnosti zgoraj omenjenega sklepa, se navedeni mikro sestavi odlikujejo s svojstveno vrednostjo izstopnega dela in tedaj bi bilo moč govoriti o "efektivnem izstopnem delu" vmesne plasti v okolici stika. To dejstvo bi pa utegnilo pomeniti podporo modelu Schottkyjeve bariere, kot sta ga formulirala Freeouf in Woodall [10]. Raziskave so v teku.

3 Sklep

Pojavi, povezani z nastankom Schottky-jeve bariere na stiku kovina/polprevodnik, so še dandanes nepopolno raziskani. V splošnem se je pokazalo, da so električne karakteristike v kritični meri odvisne od kvalitete epitakse vmesne (interfacialne) plasti; le-ta pa je močno odvisna od prisotnosti kisika ali silicijevih oksidov na začetni Si(111) podlagi. S stališča osnovnih raziskav je posebno zanimiv problem nadzorovanega spreminjanja višine potencialne bariere, to je problem, ki je hkrati tudi tehnološko dovolj pereč. V sedanjem

času omogočajo spreminjanje višine, toda samo do neke mere, metode, ki so osnovane na plitvi implantaciji površin polprevodnika z njemu ustreznimi dopanti.

V članku so opisani preliminarni rezultati vakuumskega nanosa srebra na podlago n-Si(111), izvedenega po metodi curka ioniziranih skupkov. Pokazano je, da je mogoče s primerno izbranimi parametri nanosa spremeniti višino potencialne bariere sestava Ag/n-Si(111) tako, da tvorba izkazuje usmerjevalno I-V karakteristiko pa vse do limite, ko poseduje sestav lastnosti običajnega omskega upora.

Opisane poizkuse zniževanja potencialne bariere je mogoče razumeti na osnovi hipoteze, po kateri je vmesna Ag/Si plast sestavljena iz mikroskupkov, h katerim po vsej verjetnosti prispevajo še površinske nečistoče, od katerih je najpomembnejši kisik. Področja teh mikroskupkov so verjetno stohastično porazdeljena po vsej vmesni plasti, njena debelina pa je funkcija vpadne energije Ag skupkov. Vsaki posamezni sestavi mikroskupka je mogoče prirediti neko izstopno delo, tako da postane izstopno delo celotne vmesne plasti potemtakem neka utežena funkcija odgovarjajočih vrednosti izstopnih del mikro skupkov. Ker se vrednost izstopnega dela v odvisnosti od sestave in porazdelitve mikro skupkov spreminja, le-ta pa je funkcija pospeševalne napetosti, sledi, da bi utegnili biti pojav Schottky-jeve bariere povezan ne toliko s površinskimi stanji nosilcev naboja, marveč z izstopnim delom posameznih mikro skupkov. Iz povedanega sledi, da bi bilo mogoče v nekaterih primerih oblikovati višino bariere tudi z električno nevtralnimi delci, toda ob pogoju, da le-ti tvorijo v vmesni fazi skupaj z drugimi atomi takšne mikro skupke, ki jim je mogoče pripisati funkcijo izstopnega dela.

Zahvala

Opisani eksperimenti po metodi CIS so bili opravljeni na odseku za reaktorsko fiziko, IJS. Za njuno prizadevnost gre posebna zahvala sodelavcema T. Mrdenu in M. Koželju.

4 LITERATURA

- /1/ B. Cvikel, Vakuumist št.29, 1992, st.15
- /2/ Toshinori Takagi, "Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy", Noyes Publications, ZDA, 1988, glej tudi T. Takagi, Vacuum, 36, 27 (1986)
- /3/ Michael Shur, "Physics of Semiconductor Devices", Prentice Hall, 1990
- /4/ J. M. Shannon, Appl. Phys. Lett. 25, 75, (1974)
- /5/ Y. Hwu and M. Marsi, P. Almeras and G. Margaritondo, Phys. Rev. B46, 1835, (1992)
- /6/ E. H. Rhoderick, R. H. Williams, "Metal-Semiconductor Contacts", Clarendon Press, Oxford, 1988, glej tudi S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1981
- /7/ B. Cvikel, M. Koželj, A. Zalar, E. Krištof, G. Dražič, A. Gyergyek, P. Panjan, M. Čerček, J. Peternej, R. Ilič, M. Najžer, Bilten JUVAK 24, 265, (1990)
- /8/ M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, K. Yamamoto, J. Phys. Soc. Japan, 61, 754, (1992)
- /9/ H. Hsieh and R. S. Averback, Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Research B59/60, 203, (1991), glej tudi Phys. Rev. B42, 5365, (1990)
- /10/ J. L. Freeouf, J. M. Woodall, Appl. Phys. Lett., 39, 727, (1981)